

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

О. О. МУРАЄВА

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

*(для студентів 2 курсу денної та 2-3 курсів заочної форм навчання
напряму 6.060103 – Гідротехніка (Водні ресурси))*

Харків – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2016

Мураєва О. О. Конспект лекцій з дисципліни «**Аналітична хімія**» (для студентів 2-3 курсів денної та заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060103– *Гідротехніка (Водні ресурси)*) / О. О. Мураєва; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. – 81 с.

Автор: канд. хім. наук доцент О. О. Мураєва

Рецензент: канд. хім. наук., доцент, зав. кафедри хімії Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова
Т. Д. Панайотова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 1 від 27.08.2015

Передмова

Курс аналітичної хімії входить до циклу дисциплін природничої або практичної підготовки студентів, які навчаються на 2–3 курсах денного і заочного навчання екологічного факультету ХНУМГ ім. О. М. Бекетова за напрямом 6.060103 – Гідротехніка (Водні ресурси) спеціальності «Водопостачання та водовідведення».

Контроль стану водного господарства країни є одним з головних чинників у розв'язанні багатьох проблем водопостачання, водовідведення та охорони навколишнього середовища. Цей контроль здійснюють за допомогою різних видів хімічного аналізу, вивченням яких займається дисципліна «Аналітична хімія».

Беручи до уваги професійну спрямованість та інтереси студентів, а також обмежений обсяг годин для вивчення предмету, на кафедрі хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова був розроблений скорочений курс аналітичної хімії, в якому зроблено наголос на вивченні теоретичних основ різних методів хімічного, головним чином, титриметричного аналізу, і можливості його застосування в аналізі води. В лекційному курсі, згідно з вибраною специфікою, дається загальне уявлення про склад природних вод, розглядаються нормативні документи з охорони і контролю якості природних вод, хімічні методи та експериментальні методики визначення показників якості води. Детальне вивчення методів аналізу виноситься на лабораторний практикум і самостійну роботу студентів.

Вивчають аналітичну хімію на базі загальної та органічної хімії. Курс аналітичної хімії є також базовою дисципліною для подальшого вивчення інструментальних (фізико-хімічних) методів аналізу та профільюючих дисциплін з екології, водопідготовки та водовідведення, а також для проведення практики з набування студентами робочої професії «хімік-лаборант» з аналізу природних і стічних вод, яка проводиться на кафедрі хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова.

ЧАСТИНА 1 АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ЯК НАУКА. ГОЛОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

1.1 Мета, завдання, предмет вивчення аналітичної хімії, вимоги до знань

Аналітична хімія – це наука про способи ідентифікації хімічних речовин, принципи і методи визначення їх хімічного складу та вмісту.

Аналітична хімія є однією з базових учбових дисциплін, які вивчають студенти екологічного факультету, бо вона є фундаментом для отримання спеціальних знань.

Мета вивчення курсу – дати студентам наукову і практичну підготовку з основ аналітичної хімії.

Завдання курсу – сформулювати чіткі уявлення про аналітичну хімію як область наукових знань, визначити зв'язок з іншими науками і її практичну значимість, дати студентам навички роботи в аналітичній лабораторії, ознайомити їх з сучасними методами хімічного аналізу природних вод, а також з елементами контролю процесів обробки води.

Предметом вивчення дисципліни є оволодіння теорією та практикою методів хімічного (титриметричного) аналізу.

Вимоги до знань після опанування дисципліни:

Після вивчення дисципліни студент **повинен знати**:

- теоретичні основи і принципи головних хімічних методів аналітичної хімії.
- техніку безпеки при роботі в аналітичній лабораторії;
- види хімічного посуду і правила його застосування;
- властивості реагентів, які використовуються в аналізі, і вимоги до них;
- сучасну літературу з аналітичної хімії, вміти користуватися державними і міжнародними стандартами з методів контролю і аналізу води;
- методологію вибору методів аналізу;
- головні методи і принципи відбору проб води.

Роль аналітичної хімії в системі хімічних наук:

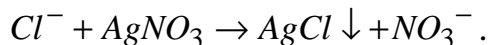
- методами аналітичної хімії були відкриті всі закони хімії;
- методи аналітичної хімії використовуються абсолютно в усіх галузях науки, технології і життя – жоден матеріал, ліки, продукти харчування не можуть бути випущені без даних хімічного аналізу, характеристики їх якості й придатності для тих чи інших цілей. Усі технологічні процеси супроводжуються контрольними параметрами їх проходження. Будь-яке медичне втручання, екологічний контроль неприпустимі без проведення хімічного аналізу.

1.2 Класифікація методів аналізу

Усі методи аналізу можна класифікувати за наступними ознаками:

- **за об'єктами аналізу** – неорганічний і органічний аналіз;
- **за ціллю аналізу** – якісний і кількісний. За допомогою якісного аналізу встановлюють принципову вірогідність наявності певної речовини (іону) в даному об'єкті дослідження. Для цього використовують якісні реакції на той чи

інший іон. Наприклад, для визначення наявності у воді Cl^- - іону проводять якісну реакцію з $AgNO_3$, у результаті якої (при наявності хлорид-іонів) випадає білий осад $AgCl$:



Якісні реакції мають місце практично для всіх іонів. Але знання якісного складу недостатньо для встановлення формули сполуки. Наприклад, до складу каолініту і пірофіліту входять Al_2O_3, SiO_2, H_2O , але це різні речовини, бо вони мають відмінні фізичні і хімічні властивості, що зумовлено різним кількісним вмістом компонентів. Кількісний аналіз встановлює кількісний вміст компонентів у речовині або в тому чи іншому середовищі.

- **За способом виконання** – фізичні, фізико-хімічні (інструментальні), хімічні методи аналізу. У **фізичних і фізико-хімічних методах** виявлення і кількісне визначення складових частин речовини, що аналізується, ґрунтується на спостереженні та вимірюванні якоїсь фізичної властивості речовини (наприклад, інтенсивності забарвлення розчину – фотоелектроколориметрія, електропровідності – кондуктометрія, величини електрорушійної сили – потенціометрія тощо). При цьому хімічні реакції з речовиною не проводять, або вони грають допоміжну роль.

У **хімічних методах** речовина, яку визначають, зазнає дії хімічного реагенту, тобто спочатку проводиться хімічна реакція, а потім проводять вимірювання якоїсь фізичної властивості речовини. До хімічних методів аналізу відносяться гравіметричний і титриметричний методи аналізу.

- **За масою визначаємої проби** – макро (значно більше 0,10 г)–, полумікро (0,10–0,01г)–, мікро (0,01 – 10^{-6} г)–, ультрамікро (менше 10^{-6} г) – аналіз.

Теоретичні основи усіх вище перерахованих методів детально викладені в [1–4].

1.3 Природні води. Загальні відомості про природу і властивості

Вода – найбільш поширена та унікальна речовина на Землі. Всі її властивості аномальні та не мають переконливих пояснень. Насьогодні нараховують понад 20 характеристик, за якими воду з повним правом зараховують до аномальних рідин.

У періодичній системі Д. І. Менделєєва кисень утворює окрему підгрупу. Вона так і називається – підгрупа кисню. Елементи, що до неї входять (кисень, сірка, селен, телур), мають багато спільного в фізичних та хімічних властивостях. Спільність властивостей простежується й для однотипних сполук цих елементів, наприклад, гідридних (H_2S, H_2Se, H_2Te). Але вода майже за всіма хімічними та фізичними властивостями випадає з цього ряду.

Аномальні фізичні властивості води:

1. Вода – єдина речовина на Землі, яка за загальних умов може перебувати одночасно в трьох агрегатних станах: пара, рідина, лід.

2. Вода має найменшу леткість у порівнянні з гідридними сполуками (гідридами) елементів, що знаходяться в одній групі з киснем H_2S, H_2Se, H_2Te , хоча повинна була б бути найбільшою, бо чим легше елемент підгрупи, тим більша леткість його гідриду. Це явище має велике значення для фізіології клітин. Завдяки низькій леткості води клітини зберігають воду, а різні матеріали – вологість.

3. Вода має аномально високі температури кипіння ($t_{\text{кип.}}$) та замерзання ($t_{\text{зам.}}$). Всім відомо, що вода кипить при 100°C , а замерзає при 0°C . Проте, якщо порівняти залежність цих параметрів для усіх гідридних сполук елементів підгрупи кисню (H_2S, H_2Se, H_2Te) відносно їх молекулярної маси, то встановлено, що з ця залежність – прямо пропорційна: з ростом молекулярної маси сполук температура кипіння і температура замерзання їх збільшуються, тобто графіки залежності температури кипіння і температури замерзання всіх гідридних сполук H_2S, H_2Se, H_2Te від їх молекулярної маси – лінійні, і якщо ті лінії проєкстраполювати до молекулярної маси H_2O , то отримаємо відповідні значення температур кипіння і замерзання прогнозованої води: мінус 66°C і мінус 87°C , що не відповідає дійсності.

4. Усі речовини при замерзанні стискаються, тобто їх густина збільшується, і тільки вода розширюється (густина росте). Найвища густина води при температурі $3,98^\circ\text{C}$. Завдяки цій особливості води лід легше рідкої води, і тому замерзання водою відбувається не з дна, а з поверхні, що зберігає флору і фауну неушкодженою.

5. Вода має найбільшу теплоємність серед усіх твердих і рідких (окрім аміаку) речовин ($4,18\text{ кДж/кг}\cdot\text{K}$). Вона в п'ять разів вище, ніж у піску і майже в десять разів вище, ніж у заліза. Через високу теплоємність воду використовують як теплоносій у теплосиловому та комунальному господарстві, а також як охолоджувач у разі необхідності зниження температури.

6. Вода має найбільшу теплопровідність з усіх рідин ($2,34\text{ Вт/м}\cdot\text{K}$). Теплопровідність – це фізична величина, яка показує, наскільки добре речовина переносить тепло. Теплопровідність води в 4 рази вища, ніж теплопровідність будь-якої рідини та майже в 24 рази, ніж у повітря. Тому воду найчастіше використовують як теплоносій.

7. Вода має найбільшу величину поверхневого натягу (до 72 мН/м при 250°C) з усіх рідин (більше – тільки в ртуті), який характеризує ступінь зчеплення молекул води одна з одною. Цей параметр визначає ступінь засвоєння води організмом, зумовлює відомі капілярні властивості води, її переміщення в стеблинах рослин, переміщення крові в судинах і капілярах.

8. Діелектрична проникність ϵ води надзвичайно велика, й дорівнює 81 (у льоду при $t = -5^\circ\text{C}$ $\epsilon = 73$), тоді як у більшості інших речовин вона становить 2–8, і лише у деяких досягає 27–35 (спирти). Ця властивість води зумовлює виняткові властивості води як розчинника. Вода – найкращий розчинник на Землі.

9. Аномально поводить себе і в'язкість води. Зазвичай з підвищенням тиску в'язкість речовин збільшується, а з ростом температури – зменшується. В'язкість води при підвищенні тиску й рості температури від 0 до 30⁰С зменшується, із подальшим зростанням тиску досягає мінімального значення, і лише потім збільшується.

Біологічні аномалії води

Не менш дивовижними, ніж фізичні аномалії води, є аномалії *біологічних* властивостей води [5]:

1. Вода є неодмінним субстратом кожного, без винятку, організму і водночас таким же обов'язковим продуктом метаболізму. Жодна інша сполука не може похвалитися цим привілеєм.

2. Вода — єдина хімічна сполука, яка супроводжує, утворюючись і розкладаючись, біологічний синтез і розклад усіх біополімерів у клітинах.

3. Вода — єдина сполука, що бере участь у всіх енергетичних процесах будь-якого організму.

4. Вода — це єдиний метаболіт, який усупереч законові погіршення довкілля, не пригнічує життєдіяльності жодного організму. Більше такого продукту обміну не існує.

5. Вода — єдина хімічна сполука, яка у газоподібному стані (у парах) за нормальних, природних біосферних умов, тиску і температури, на відміну від усіх інших сполук і речовин, не створює у повітрі концентрацій, що загрожували б життю і розвитку будь-яких, у тому числі гранично ксерофільних, організмів. Вода ніби «знала», що Життя розповсюдиться за межі моря (океану) — на сушу та у повітря, і що там воно не зможе обійтися без води, а буде незмінно, постійно використовувати її і повсякчас повністю залежатиме від неї.

6. Вода — це сполука, яка бере участь у передачі найрізноманітнішої (у тому числі спадкової) інформації у біологічних системах. Без води постійний і надійний взаємозв'язок та гідна подиву взаємодія між численними структурами клітини чи організму неможливі.

7. Вода — єдина хімічна речовина, що формує, просторово структурує, робить ажурною, гідратує будь-яку біологічну компоненту, підтримує конформацію молекул органічних сполук, обсоує поверхню всіх колоїдних частинок. Без цієї гідратації жодна макромолекула чи структура (фермент, нуклеїнова кислота, мембрана тощо) просто не здатні функціонувати.

Вплив води на здоров'я і життєдіяльність людини

Вода – найкращий розчинник. Організм людини на 60–75% (за масою), а мозок – на 85% складається з води, рослинний світ – на 70–95%. Втрата води людиною значно небезпечніше за голодування. Без їжі людина може прожити до місяця, без води – 5–6 діб. Втрата 1% води визиває жагу, 5% води – підвищення температури тіла, 10% води – приводить до самоотруєння організму (судоми, відмовляють нирки), більше 21% води – до смерті. Роль води в життєдіяльності людини важко переоцінити. Вода – транспортний засіб для циркулюючих у тілі клітин крові, найважливіший розчинник речовин (вітамінів, білків, мінералів, вуглеводів, кисню тощо), сполучний матеріал, що зв'язує тверді

частини клітин для формування їх мембран або захисного бар'єру навколо клітин. Вода зберігає всі слизові оболонки вологими, регулює температуру тіла, забезпечує змазку суглобів, виводить шлаки і токсини, розріджує кров і не дає їй згортатися в процесі циркуляції. Вода – головний регулятор енергії й осмотичного балансу в організмі, захищає ДНК від пошкоджень, значно підвищує ефективність імунного механізму спинного мозку.

1.3.1 Нормативні документи якості питних вод

Наявність високоякісної питної води є однією з умов зміцнення здоров'я людей. За даними ВООЗ, біля 80% захворювань людей пов'язані з якістю питної води. Основними міжнародними документами, що регламентують вимоги до якості питної води, є рекомендації ВООЗ [6] і Директива 98/83 по питній воді країн Європейського Співтовариства (ЄС) [7].

В Україні розроблено багато нормативно-правових документів, які мали б вагомо впливати на діяльність щодо охорони природних вод і на попередження та усунення забруднення поверхневих водних об'єктів, відтворення водних ресурсів і забезпечення безпечних умов водокористування. Серед них базові – Закон України «Про питну воду та питне водопостачання» (2002 р.), «Національна програма екологічного оздоровлення басейну Дніпра та поліпшення якості питної води», «Питна вода України на 2006–2020 роки» (2005 р.) тощо. Але внаслідок недофінансування, відсутності державного контролю в галузі охорони природи, всі ці закони практично не діють.

Протягом десятиліть головним нормативним документом, що визначав якість питної води в Україні, залишався ГОСТ 2874–82 «Вода питна. Гігієнічні вимоги й контроль за якістю» [8], який вже давно не відповідав сучасним вимогам до якості питної води. За цим нормативним документом якість питної води оцінювалася за 28 санітарно-хімічними і бактеріологічними показниками.

З 12.05.2010 р. в Україні введено в дію новий нормативний документ Державні санітарні правила і норми ДСанПіН 2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною". Він регламентує 69 показників якості питної води та її контролю. У цьому документі значно розширений спектр показників, нормативні значення деяких з них стали більш жорсткими. Передбачено також введення додатково 23 показників (частково з 2015 р., частково з 2020 р.).

Для порівняння, згідно з рекомендаціями ВООЗ [6], до переліку тільки хімічних показників з рекомендованими нормативними значеннями включено 95 найменувань, а у Директиві ЄС 98/83 нормуються 66 параметрів якості питної води.

Суттєвим здобутком ДСанПіН 224-171-10 є поява показників фізіологічної повноцінності питної води, які визначають адекватність її мінерального складу біологічним потребам людини. Однак, на жаль, використання цього документу в системі контролю якості води має певні труднощі через те, що застарілі водогінні очисні споруди, без їх реконструкції, не здатні довести якість питної води до вимог ДСанПіН 2.2.4-171-10. Окрім того, у багатьох випадках

відсутні адекватні методики і сучасна приладова база, що забезпечують необхідну точність і вірогідність визначення багатьох показників у питній воді.

У Додатку 1 для порівняльного аналізу наведені норми якості питної води за ДСанПіН 2.2.4-171-10, Директивою ЄС 98/83 та Рекомендаціями ВООЗ. Безумовно, складно звести до однієї таблиці всі показники якості води, що нормуються різними документами, наприклад, практично неможливо порівняти вміст різних органічних домішок, які є наявними і важливими для різних країн. Тому порівняльний аналіз проведено, головним чином, тих показників, які є спільними для усіх документів. З ретельним і всебічним аналізом норм якості питної води в різних документах можна ознайомитися в [10].

1.3.2 Класифікація і загальна характеристика природних вод

Водою вкрито 71% Землі, але лише 2,5% (за масою) і 0,3% (за об'ємом) – це прісна питна вода. При цьому 0,2% цієї води – це вода полярних льодів. Тому раціональне використання і очищення природних вод є дуже важливою задачею.

Абсолютно чистої води в природі не існує, тому що вона є найкращий розчинник газів (O_2, N_2, CO_2, H_2S) і твердих речовин (мінералів, порід, руд). Крім того, в природних водах багато органічних речовин, що є продуктами життєдіяльності водних організмів.

Таким чином, природні води – це складні багатокомпонентні системи, що містять розчинені речовини у іонному або молекулярному вигляді, неорганічні і органічні у формі колоїдів, суспензій і емульсій. Сукупність рослинних і тваринних організмів, які знаходяться у воді у завислому стані, складають планктон. Організми, що живуть на дні водойм, складають бентос.

Класифікація природних вод

Велика різноманітність якісного і кількісного складу природних вод не дозволяє класифікувати їх за якоюсь однією ознакою. Тому існує велика кількість різних класифікацій [10]. Найбільш поширеними є класифікації О. О. Алекіна, С. О. Щукарева, Л. А. Кульського, О. І. Перельмана, В. К. Хільчевського тощо.

Розглянемо деякі з них.

І. За походженням води поділяють на:

- атмосферні (сніг, дощ).
- підземні (грунтові, артезіанські, джерельні, колодязні).
- поверхневі (океани, моря, озера тощо).

ІІ. За величиною мінералізації (г/дм³)

Згідно з ГОСТ 27065–86 (СТ СЭВ 5184–85), під мінералізацією води розуміють сумарну концентрацію аніонів, катіонів і недисоційованих розчинних у воді неорганічних речовин у г/дм³ [11]. За мінералізацією води ділять на 4 види:

Найменування вод

прісні
солонуваті
солоні
розсоли

Вміст солей (г/дм³)

менше 1
1– 10
10–50
більше 50

Мінералізацію вод зумовлюють сотні іонів, головними з яких є:

головні катіони: $K^+ + Na^+$ (1–75 мг/л); Ca^{2+} (10–120 мг/л); Mg^{2+} (0,5–30 мг/л);

головні аніони: $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ (10–500 мг/л); Cl^- (5–80 мг/л); SO_4 (2–120 мг/л).

За переважним вмістом того чи іншого аніону природні води ділять на **3 класи** (класифікація О. О. Алекіна):

- гідрокарбонатні води (здебільшого поверхневі води – води річок, озер);
- хлоридні води (води океанів, морів, солоних озер);
- сульфатні води (деякі колодязні води).

Кожен клас природних вод за переважним вмістом катіону ділять на **3 групи**: кальцієва вода; магнієва вода; натрієва вода.

Наприклад, поверхневі води України є в основному гідрокарбонатно – кальцієві, морські – хлоридно-натрієві, деякі колодязні – сульфатно – магнієві.

III. За твердістю води

Існує безліч типів класифікацій води за ступенем її твердості. Розглянемо тільки дві з них:

Твердість води, мг-екв/л	[12]	[13]
Дуже м'яка	0–1,5	0–1,5
М'яка	1,5–4	1,6–3
Середньої твердості	4–8	3–6
Тверда	8–12	6–9
Дуже тверда	>12	9–12

IV. За газовим складом та специфічними елементами розрізняють води:

вуглекислі; сульфідні (сірководневі); азотні; бромисті; йодисті; арсеніті; кремнієві, радонові тощо.

V. За значенням рН води поділяють на [10]:

- Дуже кислі рН < 3
- Кислі 3,0–5,0
- Слабко кислі 5,0–6,5
- Нейтральні 6,5–7,5
- Слабко лужні 7,5–8,5
- Лужні 8,5–9,5
- Дуже лужні > 9,5

VI. За гідрохімічним індексом забруднення води [10]

Гідрохімічний індекс забруднення води (ІЗВ) розраховується за формулою

$$ІЗВ = \sum_{i=1}^N \frac{C_i / ГДК}{N},$$

де C_i – фактична концентрація i -тої домішки за період контролю, мг/л;

$ГДК$ – гранично допустима концентрація i -тої домішки, мг/л;

N – кількість домішок. До уваги необхідно приймати не менше семи домішок, які в певній воді є найбільш значущими за санітарно-токсикологічними ознаками. У числі семи показників обов'язково слід враховувати рН, кількість розчиненого кисню, $БПК_5$. Згідно з $ІЗВ$ встановлюється клас якості води і ступінь її забруднення (табл. 1).

Таблиця 1– Класифікація води за індексом забруднення

ІЗВ	Клас якості води	Характеристика води
Менше або дорівнює 0,2	I	Дуже чиста
Більше 0,2 до 1,0	II	Чиста
Більше 1,0 до 2,0	III	Помірно забруднена
Більше 2,0 до 4,0	IV	Забруднена
Більше 4,0 до 6,0	V	Брудна
Більше 6,0 до 10,0	VI	Дуже брудна
Більше 10,0	VII	Надмірно брудна

VII. За принципом використання води ділять на:

а) питні; б) господарські; в) технічні; г) лікувальні; д) стічні тощо.

Характеристика природних вод

Вода характеризується складом та властивостями, котрі визначають її придатність для конкретних видів водокористування. Вочевидь, що не може існувати єдиного показника, який би міг однозначно охарактеризувати якість усіх наявних природних вод, тож оцінку якості вод проводять на основі системи показників. Досить умовно всі показники якості води можна розділити на інтегральні та індивідуальні.

Інтегральні показники якості води зумовлені наявністю в ній багатьох речовин, як органічних, так і неорганічних, розчинених або у вигляді зависей чи колоїдів. До інтегральних показників відносяться запах, смак, каламутність (прозорість), кольоровість, окисно-відновний потенціал, окисність (перманганатна чи дихроматна), швидкість поглинання кисню, загальний вміст азоту та фосфору, органічний вуглець, твердість, буферна місткість (кислотність і лужність) тощо.

Індивідуальні показники якості води характеризують конкретний вміст окремих речовин (наприклад, летких фенолів, гумінових кислот, діоксиду вуглецю, сірководню тощо) або іонів (наприклад, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , HCO_3^- тощо) у воді.

Розглянемо головні показники якості води:

- **температура** – важливий чинник, що впливає на фізичні, хімічні, біохімічні і біологічні процеси, які відбуваються у воді, а також швидкість і глибину процесів очищення і знезаражування води. Від температури води в значній мірі залежать кисневий режим, інтенсивність окисно-відновних процесів, активність мікрофлори тощо. Оптимальна температура води для питних цілей знаходиться в межах $7-11^{\circ}\text{C}$, гранично – припустима – 35°C .
- **Вміст грубодисперсних домішок** (пісок, глина, мул, планктон) – це домішки, що зумовлюють каламутність води. Грубодисперсні домішки визначають гравіметричним методом після їх видалення шляхом фільтрування крізь фільтр "синя стрічка" (переважно для проб із прозорістю, меншою за 10 см), згідно з ГОСТ 18164-72.
- **Кольоровість**, яка зумовлена, головним чином, розчиненими гуміновими речовинами та сполуками заліза. Вимірюється в градусах за стандартною дихроматно-кобальтовою шкалою, згідно з ГОСТ 3351-74.
- **Смак і запах**. Смак і запах залежать від вмісту і складу розчинених неорганічних і органічних речовин. Якісна вода не повинна мати запаху. Запахи можуть бути природного (болотистий, торф'яний, рибний) і штучного (хлорний, залізистий) походження. Запахи води тісно пов'язані зі смаком. Розрізняють чотири основні смаки: солоний, гіркий, кислий, солодкий. Всі інші смакові відчуття називаються присмаками (хлорний, рибний, металевий тощо). Кількісну оцінку запаху, смаку і присмаку води проводять за п'ятибальною шкалою, згідно з ГОСТ 3351-74.
- **Водневий показник (рН)** – один з найважливіших показників якості вод. Величина концентрації іонів водню має велике значення для хімічних і біологічних процесів, що відбуваються в природних водах. Від величини рН залежить розвиток і життєдіяльність водних рослин, стійкість різних форм міграції елементів, агресивна дія води на метали й бетон. рН води також впливає на процеси перетворення різних форм біогенних елементів, змінює токсичність забруднюючих речовин. Більшість природних незабруднених вод має рН 6,5–9. Величину рН вимірюють за допомогою рН – метра із скляним електродом.
- **Окисність** – це величина, що характеризує вміст у воді органічних і мінеральних речовин, що за певних умов окисляються. Виражається цей параметр у міліграмах кисню, який витрачено на окиснення речовин, що містяться в 1 л води. У практиці водоочищення для природних мало забруднених вод визначають **перманганатну окисність**, а в більш забруднених водах – **дихроматну окисність**, яка має також назву ХСК – "хімічне споживання кисню".
- **Біохімічне споживання кисню (БСК)** – кількість кисню в міліграмах, що потрібна для окиснення (розкладання) органічних речовин, які містяться в 1 л води, в аеробних умовах, без доступу повітря і світла, при 20°C , за певний проміжок часу в результаті перебігу у воді біохімічних процесів окислення. Одиниця вимірювання БСК – $\text{мг O}_2/\text{л}$. Для джерел централізованого господарсько-питного водопостачання, згідно з ДСТУ 17.1.3.03-77, повне БСК не повинне

перевищувати 3 мг O_2 /л, для водойм культурно-побутового використання – 6 мг O_2 /л.

- **Лужність**, яка характеризує загальний вміст гідрокси – іонів і аніонів слабких кислот, головним чином гідрокарбонат –, карбонат –, фосфат –, сульфат – іонів, які вступають у взаємодію з сильними хлоридною або сульфатною кислотами. Лужність визначається кількістю сильної кислоти, потрібної для нейтралізації 1 л води. Лужність більшості природних незабруднених вод зумовлена гідролізом гідрокарбонатів кальцію і магнію, рН цих вод не перевищує 8,3.
- **Твердість**, яка характеризує загальний вміст іонів кальцію і магнію (ммоль/дм³) у воді. Твердість визначається за ГОСТ 4151–72.
- **Сухий залишок** – умовний показник, який характеризує загальний вміст (мг/л) у воді розчинених неорганічних і органічних речовин. Визначається за ГОСТ 18164-72.
- **Загальний солевміст** – підсумкова концентрація розчинених неорганічних солей (мг/л), яка була розрахована за сумою результатів окремих визначень кожного іону, або за результатами вимірювання питомої електропровідності води.
- **Важкі метали**. Досить поширеними важкими металами є кадмій, мідь, миш'як, нікель, ртуть, свинець, цинк, хром. Важкі метали мають мутагенну і токсичну дію, різко зменшують інтенсивність біохімічних процесів у водоймах.

ЧАСТИНА 2 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

2.1 Сутність титриметричного метода аналізу. Головні визначення

Титриметричний метод аналізу (титриметрія) – це кількісний метод аналізу, що ґрунтується на точному вимірюванні об'єму стандартного розчину, який витрачається на титрування точно взятого об'єму розчину речовини, що визначається.

Стандартний (робочий, титрований) розчин або просто **титрант** – це розчин, концентрація якого відома з високою точністю.

Титрування – повільне (по краплях) додавання стандартного розчину до розчину, що аналізується, до моменту встановлення точки еквівалентності.

Точка еквівалентності (ТЕ) – це момент титрування, коли кількість еквівалентів титранту дорівнює кількості еквівалентів речовини, що визначають. Точка еквівалентності визначається з допомогою індикаторів – речовин, які повинні змінювати своє забарвлення в точці еквівалентності.

Кінцева точка титрування (КТТ) – момент титрування, коли змінюється якась властивість розчину, наприклад, забарвлення. КТТ не завжди співпадає з ТЕ, але бажано, щоб вона була близькою до неї.

2.1.1 Хімічний посуд в титриметричному аналізі

Виконання титриметричного аналізу передбачає застосування спеціального мірного посуду, який має певні функції і особливості в роботі.

У титриметрії використовують бюретки, піпетки, мірні та конічні колби.

Бюретка – градуйована скляна трубка, що має однаковий діаметр по всій довжині. Вона закріплюється вертикально на лабораторному штативі. У нижній частині бюретка має скляний кран або гумову трубку із скляною кулькою чи затискувачем, які мають скляний капіляр для витоку розчину. Бюретки призначені для вимірювання об'єму стандартного розчину, який був витрачений на реакцію з розчином визначаємої речовини. Найчастіше використовують бюретки місткістю 25, 50 мл з ціною поділки 0,1 мл. Таким чином, можна за допомогою бюретки виміряти об'єм з точністю до 0,03 мл, умовно поділяючи одну поділку бюретки на три частини. Перед початком роботи бюретку через лійку заповнюють робочим розчином до нульової позначки, контролюючи, щоб не було бульбашок повітря у скляному капілярі.

Піпетка – скляна трубка з розширенням у середній частині – «піпетка з кулькою». У верхній частині піпетки є кругова позначка, яка визначає її місткість (10, 25, 50, 100 мл), а її нижня частина витягнута у капіляр («носик» піпетки). Піпетка такої форми призначена для відбору проб розчинів певного об'єму (аліквот). У лабораторній практиці застосовують також градуйовані піпетки. Це градуйовані циліндричні скляні трубки з відтягнутим кінцем, які мають різні значення ціни поділки. Такі піпетки використовують, як правило, для допоміжних операцій.

Мірна колба – плоскодонна колба з подовженим, вузьким горлом, на яке нанесена кругова позначка. Об'єм розчину до кругової позначки визначає місткість мірної колби. На практиці використовують мірні колби місткістю 50, 100, 250, 500, 1000 мл. Мірні колби застосовують для приготування розчинів точної концентрації з фіксаналів або за точною наважкою речовини, а також для розбавлення розчинів.

Конічна колба – плоскодонна конічна колба місткістю 200–500 мл. Ця колба завжди використовується при титруванні. В неї вміщують піпеткою певний об'єм розчину аналізованої речовини.

Практично титрування проводять таким чином:

1. У **бюретку** наливають стандартний розчин (титрант) до нульової позначки, слідкуючи, щоб у носику бюретки не було пухирців повітря.
2. **Піпеткою** до конічної колби вміщують певний об'єм проби розчину, що аналізують, і декілька крапель індикатору – відбувається певне забарвлення проби.
3. Дуже повільно (по краплях) з бюретки до проби додають титрант, безперервно збовтуючи вміст конічної колби. Титрування закінчується в той момент, коли забарвлення індикатора змінюється від однієї краплини титранту.
4. Записують об'єм титранту, який пішов на титрування.
5. Титрування повторюють ще не менше, ніж два рази. Титрування є правильним, якщо у паралельних вимірах об'єм не відрізняється більш ніж на 0,03 мл.

Концентрацію розчину визначають за середньоарифметичним значенням об'ємів.

2.1.2 Вимоги до реакцій між титрантом і речовиною, що визначають:

1. Реакція повинна протікати кількісно, тобто константа рівноваги повинна бути великою (більше за 10^8).
2. Реакція повинна протікати швидко і необоротно.
3. Реакція не повинна ускладнюватися утворенням побічних речовин.
4. Має існувати спосіб фіксування точки еквівалентності.

2.1.3 Способи титрування

За способом титрування використовують наступні методи: пряме, зворотне й замісне титрування.

При **прямому титруванні** розчин досліджуваної речовини безпосередньо титрують стандартним розчином.

Зворотне титрування застосовують тоді, коли визначаєма речовина не реагує з титрантом. У цьому випадку до досліджуваного розчину додають надлишок (певний об'єм) розчину третьої речовини відомої концентрації, яка реагує з досліджуваною речовиною в еквівалентній кількості. Надлишок третьої речовини відтитрують стандартним розчином.

Замісне титрування застосовують, якщо визначаєма речовина не взаємодіє з титрантом або реагує з ним не в стехіометричному відношенні. У цьому випадку визначаєму речовину переводять у таку хімічну сполуку, яка може бути відтитрована титрантом.

2.1.4 Класифікація методів титриметричного аналізу

Залежно від типу реакції між титрантом і визначаємою речовиною методи титриметричного аналізу поділяють на:

- **Метод кислотно-лужної взаємодії** (метод нейтралізації). В основі методу лежить реакція нейтралізації між кислотами та основами.
- **Метод комплексоутворення**. В основі методу лежать реакції утворення комплексних сполук.
- **Метод окисно-відновного титрування (редоксметрія)**. В основі методу лежать окисно-відновні реакції.
- **Метод осадження**. В основі методу лежать реакції утворення осадів.

2.2 Приготування та стандартизація робочих розчинів

У титриметричному аналізі використовують розчини реагентів з точно відомою концентрацією. Такі розчини мають назву стандартних розчинів. Розрізняють первинні й вторинні стандартні розчини.

Первинні стандартні розчини готують з фіксаналу або за точною наважкою.

Фіксанали (стандарт-титри) — це приготовані та запайні в скляні ампули точно зважені маси твердих або точно відміряні об'єми рідких речовин, необхідні для приготування виключно 1 л розчину певної концентрації (наприклад, 0,1 л.). Щоб приготувати розчин з фіксаналу, ампулу старанно миють і витирають. В мірну колбу на 1 л вставляють лійку з вкладеним у неї бойком таким чином, щоб довгий кінець його увійшов у трубку лійки, а короткий (гострий) був направлений догори. Дно вимитої ампули пробивають гострим кінцем

бійка в лійці. Другим бойком пробивають верхнє дно ампули і сильним струменем води повністю вимивають вміст ампули в колбу. Потім ретельно перемішують отриманий розчин і доводять його дистильованою водою до позначки 1 л.

Приготування стандартних розчинів **за точною наважкою** зводиться до зважування на аналітичних вагах точної наважки необхідної речовини з подальшим розчиненням її в колбі певного об'єму.

Не всі речовини можуть використовуватися для приготування первинних стандартних розчинів, а тільки такі, що відповідають певним умовам.

Вимоги до речовин для первинних стандартних розчинів

1. Речовини, з яких готують первинні стандартні розчини, повинні мати склад, який точно відповідає хімічній формулі.
2. Речовини повинні мати вищу ступінь очищення (ч.д.а. – чистий для аналізу).
3. Речовини повинні бути стійкими при зберіганні (не розкладатися, не випаровуватися, не поглинати вологу й газу тощо).
4. Бажано, щоб речовини мали досить високу еквівалентну масу для запобігання значної похибки при зважуванні.

Вторинні стандартні розчини готують з речовин, що не відповідають вище перерахованим вимогам (наприклад, леткі, гігроскопічні, поглинають газу тощо). При готуванні таких розчинів немає потреби брати точну наважку речовини, тому що, при всій старанності, не можна одержати розчин з точною концентрацією. Отже наважку необхідної речовини зважують швидко і приблизно на технічних вагах, розчиняють її й розбавляють розчин до певного об'єму дистильованою водою. Точну концентрацію вторинного стандартного розчину встановлюють титруванням цього розчину первинним стандартним розчином (або навпаки) до зміни забарвлення відповідного індикатора. Процес визначення точної концентрації вторинного стандартного розчину за первинним стандартним розчином називається **стандартизацією** розчину.

2.3 Розрахунки в титриметричному аналізі

2.3.1 Способи вираження концентрацій в титриметричному аналізі

Згідно з системою СІ, головною *одиноцею маси* є кілограм (кг) і його долі: $1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$ та $1 \text{ мг} = 10^{-6} \text{ кг}$; *одиноцею об'єму і місткості* є кубічний метр (м^3) і його долі: $1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$ та $1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$. Оскільки мірний посуд, що застосовується в лабораторіях, градуований у літрах і мілілітрах, то поза системою але традиційно поширеною одиницею об'єму і місткості залишився літр (л) і його дольна одиниця – мілілітр (мл): $1 \text{ мл} = 10^{-3} \text{ л}$.

Загалом, $1 \text{ л} = 1,000028 \text{ дм}^3$; $1 \text{ мл} = 1,000028 \text{ см}^3$, проте оскільки точність виміру об'єму в хімічній лабораторії становить $\pm 0,03 \text{ мл}$, то різницею між 1 мл і 1 см^3 можна знехтувати. Термін «*ємність*» вживати не рекомендується.

Головною одиницею кількості речовини, згідно з системою СІ, є моль. Комісія з термінології Наукової ради АН СРСР з аналітичної хімії зробила переклад рекомендацій ІЮПАК (IUPAC), що до використання термінів «моль», «еквівалент», «фактор еквівалентності», «кількість речовини еквівалента» [14].

Моль – це кількість речовини X , яка містить стільки реальних або умовних частинок (УЧ), скільки атомів міститься в 0,012 кг Карбону–12 (^{12}C).

Під реальними частинками розуміють атоми, іони, молекули, електрони, а під умовними частинками – певна частина (половина, третина тощо) атому, іону, молекули, наприклад, такі як $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/5\text{KMnO}_4$. Згідно з міжнародними правилами ІЮПАК кількість речовини X позначається символом n і записується як $n(X)$.

Використання таких одиниць маси, як грам–атом, грам–іон, грам–молекула, грам–моль і відповідних їм одиниць концентрації не рекомендується.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(X)$ – це число, що позначає, яка доля реальної частинки речовини X еквівалентна одному іону гідрогену в даній кислотно–основній реакції або одному електрону в певній окисно – відновній реакції. Фактор еквівалентності – величина безрозмірна і розраховується як

$$f_{\text{екв}}(X) = 1/z, \quad (2.1)$$

де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно–основної реакції, а для окисно–відновних реакцій – кількість електронів, що приймають участь у даній окисно–відновній реакції. Величину z часто називають **числом еквівалентності**. Фактор еквівалентності дорівнює або менше 1.

Еквівалент речовини $f_{\text{екв}}(X)X$ або $(1/z X)$ – це реальна або умовна частинка речовини, яка в кислотно–основній реакції звільняє один іон гідрогену або сполучається з ним, а в окисно–відновній реакції приєднує або звільняє один електрон. Еквівалент речовини – величина безрозмірна.

Фактор еквівалентності і еквівалент речовини змінні і залежать від реакції, в якій ця речовина бере участь.

Кількість речовини еквівалента $n(f_{\text{екв}}(X)X)$ або $n(1/z X)$ – це кількість речовини (в молях), в якій частинками є еквіваленти. Знаючи кількість речовини $n(X)$, величину $n(f_{\text{екв}}(X)X)$ можна розрахувати за формулою:

$$n(f_{\text{екв}}(X)X) = n(1/z X) = \frac{n(X)}{f_{\text{екв}}(X)} = \frac{n(X)}{1/z} = z \cdot n(X).$$

Кількість речовини еквівалента – це також відношення маси речовини X до молярної маси його еквівалента $M(f_{\text{екв}}(X)X)$ або $M(1/z X)$:

$$n(f_{\text{екв}}(X)X) = n(1/z X) = \frac{m(X)}{M(1/z X)}. \quad (2.2)$$

Молярна маса речовини еквівалента – це маса одного моля еквівалента речовини, що дорівнює добутку фактора еквівалентності $f_{\text{екв}}(X)$ на молярну масу речовини $M(X)$. Молярна маса речовини еквівалента має форму запису: $M(f_{\text{екв}}(X)X)$ або $M(1/z X)$ і обчислюється за формулою:

$$M(f_{\text{екв}}(X)X) = f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X) \text{ або } M(1/z X) = 1/z \cdot M(X)$$

В титриметричному аналізі використовують наступні способи вираження концентрацій розчинів.

1. **Молярна концентрація речовини X у розчині $C(X)$** — це відношення кількості розчиненої речовини в молях $n(X)$, що міститься у розчині, до об'єму цього розчину V_p :

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_p}, \quad (2.3)$$

де $m(X)$ — маса розчиненої речовини X , г; $M(X)$ — молярна маса розчиненої речовини X , г/моль.

В системі СІ основною одиницею молярної концентрації є моль/м³, а для практичного користування – моль/дм³ або традиційно – моль/л. Скорочено дозволяється молярні концентрації позначати літерою M . Наприклад, розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, рівною 0,1 моль/дм³ можна позначити як 0,1М розчин. *Правилами ІЮПАК термін "молярність розчину" не рекомендований для користування. Не дозволяється також скорочення M для позначення одиниць вимірювання молярної концентрації. Наприклад, не слід писати $C(HCl)=0,1 M$.*

2. **Молярна концентрація речовини еквівалента у розчині або нормальна концентрація $c(1/z X)$** (застарілі назви «еквівалентна» концентрація або «нормальність») — це відношення кількості речовини еквівалента $n(1/z X)$ у розчині до об'єму цього розчину (V_p):

$$c(1/z X) = \frac{n(1/z X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M(1/z X) \cdot V_{\delta}} \quad (2.4)$$

Одиниця вимірювання молярної концентрації еквівалента: моль/м³, а для практичного користування – моль/дм³ або моль/л.

За рекомендаціями ІЮПАК, якщо в 1 дм³ розчину міститься 1 моль речовини еквівалента, то такий розчин можна назвати **нормальним** розчином цієї речовини. Тому скорочено молярні концентрації еквіваленту можна позначати літерами n . або N . Таким чином, допустимими формами запису, наприклад, для одномолярної концентрації еквівалента сульфатної кислоти (в кислотнo-лужній реакції) можуть бути наступні форми: $C(1/2 H_2SO_4)=0,1$ моль/л або 0,1М $((1/2 H_2SO_4))$, або 0,1 н. H_2SO_4 ($f_{екв} = 1/2$).

Не допускається скорочення n . або N для позначення одиниць вимірювання молярної концентрації еквівалента. Не слід писати $C(1/2 H_2SO_4))=0,1$ н.

Використання термінів "грам-еквівалент", "грам - еквівалент/літр", "нормальність" не рекомендується.

Слід підкреслити, що використання термінів "нормальний" розчин і "нормальна" концентрація має сенс лише тоді, коли фактор еквівалентності менший одиниці. У тих випадках, коли фактор еквівалентності дорівнює одиниці, слід користуватися виключно терміном "молярний" розчин і молярна концентрація. Наприклад, для 0,01 М розчину HCl ($f_{екв}=1$) не слід використовувати вираз 0,01н. HCl .

Між молярною концентрацією речовини X у розчині і нормальною концентрацією речовини X у розчині існує зв'язок:

$$c(1/z X) = \frac{c(X)}{1/z} = z \cdot C(X) \quad (2.5)$$

Наприклад: 0,1 М розчин H_2SO_4 відповідає 0,2 н. розчину H_2SO_4 ($f_{екв}(H_2SO_4)=1/2$); 0,1 н. розчин $KMnO_4$ ($f_{екв}(KMnO_4)=1/5$) відповідає 0,02 М розчину $KMnO_4$.

3. Титр розчину $T(X)$ – це кількість грамів речовини, що міститься в 1 см³ розчину:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_p} \quad (2.6)$$

Одиниці вимірювання: г/см³ або г/мл.

Між титром розчину $T(X)$, молярною концентрацією та молярною концентрацією еквіваленту існує зв'язок:

$$T(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{1000}; \quad T(X) = \frac{C(1/z X) \cdot M(1/z X)}{1000}.$$

4. Титр розчину за аналізованою речовиною $T(A/X)$ – це маса визначаємої речовини X, яка реагує з 1 см³ титранту A:

$$T(A/X) = \frac{m(X)}{V(A)}. \quad (2.7)$$

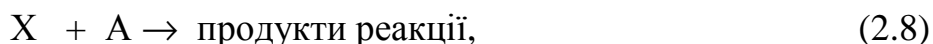
Одиниці вимірювання: г/см³ або г/мл.

2.3.2 Розрахунки концентрації та маси визначаємої речовини за результатами титрування

Розглянемо три способи розрахунків концентрації і маси визначаємої речовини за результатами прямого титрування.

Розрахунки концентрації та маси визначаємої речовини з використанням молярних концентрацій еквівалентів

Цей спосіб розрахунку ґрунтується на принципі еквівалентності, згідно з яким, речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях. Наприклад, при взаємодії речовини A(титрант) з визначаємою речовиною X за наступним рівнянням:



у точці еквівалентності матиме місце рівняння:

$$n(1/zA) = n(1/zX), \quad (2.9)$$

або з урахуванням рівняння (2.5):

$$C(1/zA) \cdot V_p(A) = C(1/zX) \cdot V_p(X). \quad (2.10)$$

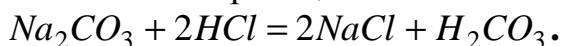
Рівняння (2.10) є **головним титриметричним співвідношенням**, згідно з яким можна розраховувати концентрацію речовини, що визначають, тобто:

$$C(1/z X) = \frac{C(1/z A) \cdot V_p(A)}{V_p(X)}. \quad (2.11)$$

Знаючи $C(1/z X)$, з рівняння (2.4) розраховують масу визначаємої речовини в певному об'ємі розчину:

$$m(X) = C(1/z X) \cdot M(1/z X) \cdot V_p, \quad (2.12)$$

Наприклад, розрахуємо масу натрій карбонату в пробі води, якщо на його титрування до карбонатної кислоти витрачено 20,36 мл 0,1152 м розчину хлоридної кислоти. Рівняння реакції:



В точці еквівалентності $n(1/2 Na_2CO_3) = n(HCl)$ або

$$\frac{m(Na_2CO_3)}{M(1/2 Na_2CO_3)} = C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 10^{-3}, \text{ отже}$$

$$m(Na_2CO_3) = C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 10^{-3} \cdot M(1/2 Na_2CO_3) = \\ = 0,1152 \cdot 20,36 \cdot 10^{-3} \cdot 105,85/2 = 0,1241 \text{ г.}$$

Розрахунки за титром стандартного розчину

Відрахувавши за бюреткою витрачений на титрування об'єм стандартного розчину $V(A)$ і знаючи його титр $T(A)$, розраховують масу реагенту А, яка пішла на реакцію з визначаємою речовиною Х як

$$m(A) = T(A) \cdot V(A). \quad (2.13)$$

А далі за стехіометричним рівнянням реакції розраховують масу визначаємої речовини Х.

Розрахунки за титром стандартного розчину за речовиною, яку визначають

Визначивши один раз $T(A/X)$ і вимірюючи тільки об'єм титранту $V(A)$, одразу можна розрахувати масу визначаємої речовини Х як

$$m(X) = T(A/X) \cdot V(A). \quad (2.14)$$

Цей спосіб розрахунку маси визначаємої речовини є найбільш прийнятним при масових визначеннях.

Визначення концентрації і маси визначаємої речовинами за результатами зворотного титрування або титрування замісника будуть розглянуті далі.

2.4 Методи встановлення кінцевої точки титрування

Як правило, в титриметричному аналізі встановити безпосередньо точку еквівалентності практично неможливо. Зазвичай встановлюють кінцеву точку титрування (КТТ). Це можна зробити двома методами: інструментальним або візуальним.

При використанні **інструментальних** методів КТТ встановлюється за допомогою приладів, шляхом вимірювання зміни різних фізичних властивостей титруємих розчинів, наприклад, потенціалів, оптичної густини, питомої електропровідності тощо. При цьому визначаєма КТТ максимально наближена або співпадає з точкою еквівалентності.

Візуальні методи фіксування КТТ поділяють на безіндикаторні та індикаторні.

В **безіндикаторних** методах КТТ визначають за появою чи зникненням забарвлення титранту або розчину, що титрують.

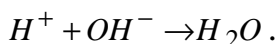
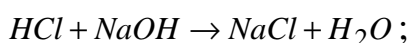
В **індикаторних** методах до аналізованої проби додають індикатор, який надає їй певне забарвлення, і далі титрують до різкої зміни цього забарвлення.

Титриметричний аналіз має ряд переваг над іншими методами аналізу – це простота обладнання; швидкість виконання аналізу; можливість автоматизації процесу; досить висока точність (відносна похибка визначень 0,01–0,1%).

ЧАСТИНА 3 МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

3.1 Сутність методу нейтралізації

В основі методу нейтралізації лежить реакція між кислотами та лугами, наприклад:



Отже, у точці еквівалентності буде мати місце співвідношення $n(H^+) = n(OH^-)$, з якого випливає, що при титруванні сильних кислот сильними лугами (або навпаки), рН у точці еквівалентності буде дорівнювати 7.

3.2 Приготування та стандартизація робочих розчинів

У якості робочих розчинів у методі нейтралізації використовують: розчини кислот (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин *HCl*) та розчини лугів (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин *NaOH*).

Приготування та стандартизація 0,1 М розчину *HCl*

а) приготування 0,1 М розчину *HCl*

Загалом, часто розчин *HCl* готують з фіксаналу. У випадку відсутності фіксаналу, приймаючи до уваги леткість і токсичність хлоридної кислоти, її розчин готують наступним чином:

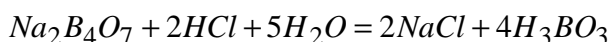
- 1) розраховують, яка кількість грамів *HCl* повинна міститися в 1 л 0,1М розчину: $m(HCl) = C(HCl) \cdot M(HCl) \cdot V_p = 0,1 \cdot 36,46 \cdot 1 = 3,645$ г;
- 2) оскільки чистої хлоридної кислоти не існує, то для подальших розрахунків визначають густину наявної хлоридної кислоти. Її вимірюють ареометром, для чого останній занурюють у циліндр з кислотою, а потім за таблицею

(див. Довідник хіміка) знаходять її процентну концентрацію за знайденою густиною кислоти;

- 3) розраховують, в якій кількості кислоти, що є в лабораторії, міститься потрібне число грамів чистої HCl ;
- 4) оскільки зважувати кислоту незручно, то перераховують її масу на об'єм V , виходячи із співвідношення $V = m/\rho$, (де m – маса кислоти, г; ρ – густина кислоти, г/см³);
- 5) відміряють знайдений об'єм кислоти циліндром або піпеткою, розводять дистильованою водою до 1 л у мірній колбі і ретельно перемішують отриманий розчин. Розчин переливають у чисту склянку, наносять маркування (концентрація, дата).

б) стандартизація приготованого розчину HCl

Стандартизацію розчину HCl проводять за первинним розчином бури ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), який був приготовлений з фіксаналу. Концентрація цього розчину: $C(1/2 Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,1$ моль/л. В основі стандартизації лежить наступна реакція:



Концентрацію кислоти встановлюють титруванням 10 або 20 мл розчину бури з метиловим жовтогарячим 0,1М розчином хлоридної кислоти. Титрування вважають закінченим у той момент, коли забарвлення індикатора в розчині перейде (від додавання однієї краплі хлоридної кислоти) з жовтого в жовтогаряче ($pH = 4$). Визначають за бюреткою об'єм розчину кислоти, витраченої на титрування, і занотовують дані в журнал. Титрування повторюють декілька разів до отримання не менш, ніж трьох результатів, що відрізняються не більш, як на 0,03 мл, причому кожного разу рівень розчину в бюретці треба встановлювати на нуль, а при відліку стежити за тим, щоб око було на рівні меніску.

Знаходять середнє значення об'ємів хлоридної кислоти, витрачених на титрування, враховуючи тільки результати, що сходяться, і визначають її концентрацію із співвідношення:

$$C(1/2 \text{ бури}) \cdot V(\text{бури}) = C(HCl) \cdot V(HCl),$$

де $C(1/2 \text{ бури})$ – молярна концентрація еквівалента бури, моль/л;

$C(HCl)$ – молярна концентрація хлоридної кислоти, моль/л;

$V(\text{бури})$ і $V(HCl)$ – об'єми відповідних розчинів, мл.

Отже остаточно

$$C(HCl) = \frac{C(1/2 \text{ бури}) \cdot V(\text{бури})}{V(HCl)}, \quad \text{моль/л.}$$

Приготування та стандартизація 0,1 М робочого розчину лугу

У методі нейтралізації в якості розчинів лугів використовують зазвичай 0,1 М розчин гідроксиду натрію. Оскільки $NaOH$ енергійно реагує з CO_2 повітря, утворюючи на поверхні реактиву карбонати, та є гігроскопічним, то його розчин готують швидко, за приблизною наважкою.

а) приготування ~ 0,1 М розчину $NaOH$

Для приготування 1 л 0,1 М розчину гідроксиду натрію наважка $NaOH$ повинна бути 4 г ($m(NaOH) = 0,1 \cdot 40 \cdot 1 = 4$ г), але замість розрахованих 4 г $NaOH$ беруть 5–6 г. Наважку зважують швидко на технічних вагах в закритому бюксі. Після чого висипають її у склянку і ополіскують 2–3 рази малими порціями води. Промитий їдкий натр вміщують у калібровану на 1 л колбу, доливають невелику кількість води, а коли реактив повністю розчиниться, дають розчин охолонути і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Ретельно перемішують і переливають у чисту склянку. Наносять маркування (концентрація, дата).

б) стандартизація приготованого розчину $NaOH$

Стандартизацію розчину $NaOH$ виконують відстандартизованим робочим розчином HCl або за 0,1 М розчином HCl , який приготували з фіксаналу.

Для титрування сильної кислоти гідроксидом натрію можна вибрати будь-який індикатор, рН якого найближче підходить до рН = 7 (точка еквівалентності). У випадку титрування сильних кислот лугами (або навпаки) можуть використовуватися і метиловий жовтогарячий, і фенолфталеїн.

Концентрацію лугу встановлюють швидким титруванням 10 або 20 мл робочого розчину HCl з метиловим жовтогарячим приготованим розчином $NaOH$ до переходу кольору від червоного через жовтогарячий до жовтого від однієї краплі $NaOH$ (рН = 4,4). З фенолфталеїном розчин HCl титрують від безкольорового до слабо рожевого забарвлення (рН = 9), яке не зникає протягом 30 сек. Титрування повторюють не менш ніж тричі; різниця у вимірюванні об'єму не повинна перевищувати 0,03 мл. Користуючись кількома індикаторами (метиловий жовтогарячий, фенолфталеїн), перевіряють концентрацію розчину лугу.

Розрахунок концентрації лугу $C(NaOH)$ виконують за формулою:

$$C(NaOH) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH)},$$

де $C(HCl)$ – молярна концентрація кислоти, моль/л;

$V(HCl)$ – об'єм кислоти, який взяли для титрування, мл;

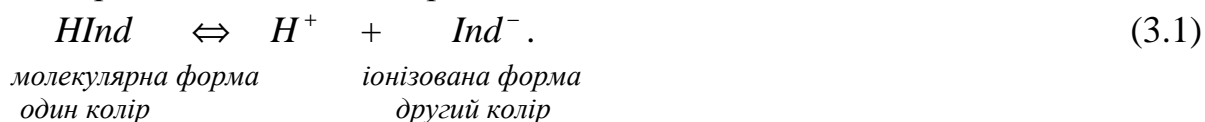
$V(NaOH)$ – об'єм лугу, який пішов на титрування, мл.

3.3 Індикатори в методі нейтралізації

Існує декілька теорій, які пояснюють природу зміни забарвлення індикаторів – це *іонна, хромофорна і іонно-хромофорна* [1-4]. Найбільш простою є *теорія іонного забарвлення Оствальда*.

Згідно з теорією Б. Освальда (1984 р.), індикаторами в методі нейтралізації є речовини, забарвлення яких залежить від рН розчину. За хімічною природою кислотно-основні індикатори є слабкими органічними кислотами ($HInd$) або основами ($IndOH$), або амфолітами ($Ind \ddot{N} H_2$), які у воді частково дисоціюють. При цьому недисоційовані молекули і утворені іони мають різний колір.

Наприклад, для індикатора – кислоти:



З рівняння (3.1) очевидно, що зміна кольору індикатора викликається зміщенням хімічної рівноваги реакції (3.1) при збільшенні чи зменшенні рН розчину.

Інтервал переходу забарвлення індикаторів. Показник титрування Принцип вибору індикаторів

Індикатори змінюють своє забарвлення не при будь-яких значеннях рН, а лише у вузькому інтервалі рН, який має назву **інтервал переходу забарвлення індикатору Δ рН**. Він розраховується за формулою:

$$\Delta pH = pK_{\text{інд}} \pm 1, \quad (3.2)$$

де $pK_{\text{інд}} = -\lg K_{\text{інд}}$ ($K_{\text{інд}}$ – константа іонізації індикатора).

Значення рН, при якому закінчується титрування в присутності даного індикатора, називається **показником титрування (рТ)**. Зазвичай, за величину рТ приймають приблизно середину інтервалу переходу забарвлення. При рН = рТ можна візуально зафіксувати зміну забарвлення індикатора. Експериментально встановлено, що зміна забарвлення відбувається, зазвичай, при рівних значеннях концентрацій молекулярної та іонної форм індикатора, тому в таких системах $pT = pK_{\text{інд}}$. Тоді остаточне рівняння для оцінки величини інтервалу переходу забарвлення буде наступним:

$$\Delta pH = pT \pm 1. \quad (3.3)$$

Слід зазначити, що рівняння (3.3) правомірне лише тоді, коли обидві форми (молекулярна та іонна) індикатора забарвлені. У випадку, якщо одна з форм індикатора безбарвна, рівняння (3.3) для використання не придатне.

В таблиці 3.1 наведені інтервали переходів забарвлення і рТ деяких відомих індикаторів.

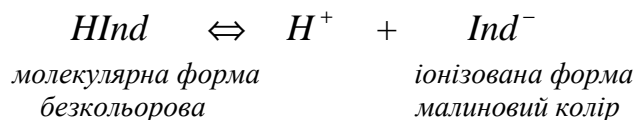
Таблиця 3.1 – Інтервали переходу забарвлення і показники титрування рТ індикаторів [4]

Індикатор	Інтервал переходу забарвлення	рТ
Фенолфталеїн	8,2 – 10	9
Метиловий жовтогарячий	3,0 – 4,4	4,0
Метиловий красний	4,4 – 6,2	5,5
Бромтимоловий синій	6 – 7,6	6,7

З таблиці 3.1 видно, що кожен індикатор характеризується своїм інтервалом переходу забарвлення і має індивідуальне рТ.

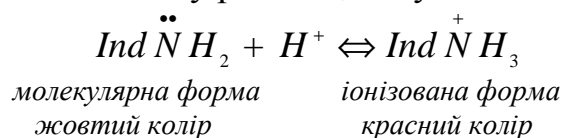
Розглянемо найбільш поширені у використанні два індикатори – фенолфталеїн і метиловий жовтогарячий.

Фенолфталеїн (3,3-біс (4-гідроксифеніл) фталід) – типовий кислотний, однокольоровий індикатор, молекулярна форма якого – безкольорова, а іонізована має малинове забарвлення:



Інтервал переходу забарвлення фенолфталеїну – 8,2–10. Це означає, що при $pH \leq 8,2$ фенолфталеїн в розчинах існує в молекулярній формі та є безбарвним; при $pH \geq 10$ він існує в іонній формі й має малиновий колір. Зміна забарвлення відбувається в інтервалі pH від 8,2 до 10. Але візуально чітко це фіксується при $pH = pT = 9$, коли забарвлення індикатора в розчині набуває слабого рожевого кольору. Наприклад, при титруванні 0,1 М розчину хлоридної кислоти ($pH = 1$) 0,1 М розчином сильного лугу до pH менше 9 фенолфталеїн буде безкольоровим, а при $pH = 9$ стане слабо-рожевим. При зворотному титруванні, коли pH вихідного розчину лугу дорівнює 13, титрування проводять від яскраво-малинового кольору також до слабо-рожевого забарвлення, яке зникає від однієї краплі розчину хлоридної кислоти.

Метиловий жовтогарячий (натрієва сіль 4-диметиламіноазо-бензол-4-сульфо кислоти) – амфотерний індикатор, тобто він має як кислотну, так і лужну групи. Це двокольоровий індикатор. Позначимо його як $Ind \ddot{N} H_2$. Тоді реакція, що протікає з ним у розчині, набуває вигляду:



Інтервал переходу забарвлення метилового жовтогарячого – від 3,0 до 4,4. Якщо розчин має $pH \leq 3,0$, то індикатор існує в іонізованій формі й має червоне забарвлення. Якщо ж pH розчину більше 4,4, то в ньому метиловий жовтогарячий набуває молекулярної форми й забарвлюється в жовтий колір. Зміна забарвлення протікає в інтервалі pH від 3,0 до 4,4, але візуально чітко це фіксується при $pH = pT = 4$, коли колір індикатора в розчині стає жовтогарячим.

Особливості фіксування кінцевої точки титрування в методі нейтралізації

Більша або менша точність фіксування кінцевої точки титрування (КТТ) залежить від якості й кількості індикатора, а також від порядку титрування. Кількість індикатора повинна бути 1–2 краплі на 25 мл розчину. Порядок титрування також є дуже важливим при фіксуванні КТТ. Наприклад, якщо титрувати кислоту лугом у присутності метилового жовтогарячого, то закінчення титрування повинне супроводжуватися зміною забарвлення від однієї краплі лугу з рожевого в жовте. Цей перехід забарвлення сприймається важко й не може бути встановлений точно. Набагато легше фіксувати зворотну зміну забарвлен-

ня, тобто перехід з жовтого в рожеве. Тому титрування з метиловим жовтогарячим рекомендують проводити від лугу до кислоти.

При титруванні від кислоти до лугу з фенолфталеїном відбувається легкозворотною зміною забарвлення (від безбарвного до рожевого). Однак і зворотна зміна забарвлення спостерігається досить точно. Тому порядок титрування не має тут такого значення, як при вживанні метилового жовтогарячого.

Варто звернути увагу на ті обставини, що при різному порядку титрування титрують до різних відтінків забарвлення й, отже, до різних величин рН. Відомо, що при титруванні сильних кислот сильними лугами (або навпаки) рН за повної нейтралізації (точка еквівалентності) дорівнює 7. Тоді очевидно, що при титруванні лугу кислотою з метиловим жовтогарячим титрування закінчують (щоб не сильно перетитрувати) при $\text{pH} = 4,0$ (забарвлення змінюється від жовтого до жовтогарячого). Якщо титрувати кислоту лугом, то титрування слід закінчувати при $\text{pH} = 4,4$ (від рожевого до жовтого забарвлення). При титруванні з фенолфталеїном кислоти лугом титрування закінчують при $\text{pH} = 9$ (поява слабого рожевого забарвлення), а від лугу до кислоти – при $\text{pH} = 8,2$ (знебарвлення).

Принцип вибору індикаторів

Емпіричне правило: найкращим для даного титрування є такий індикатор, показник титрування pT якого збігається чи близький до pH розчину в точці еквівалентності.

Слід розглянути три можливих варіанти взаємодій кислот з основами.

Титруванні сильної кислоти сильним лугом або сильного лугу сильною кислотою.

При такому титруванні в точці еквівалентності рН буде дорівнювати 7. Отже, потрібно застосовувати індикатор, що змінює забарвлення при $\text{pH} = 7$. Ідеальними індикаторами могли б бути, наприклад, нейтральний червоний ($pT = 7$) або лакмус ($pT = 6,5$), але в дійсності (як експериментально було доведено) може бути будь-який індикатор, що змінює своє забарвлення в межах рН від 4 до 10, тому, що при їхньому використанні помилка титрування є незначною (0,125 %).

Титруванні слабкої кислоти сильним лугом (наприклад, оцтова кислота титрується гідроксидом натрію)

При такому титруванні продуктами реакції є сіль (ацетат натрію), гідроліз якої призводить до утворення лужного середовища (pH більше 7). Тому слід застосовувати індикатори, які змінюють своє забарвлення в лужному середовищі, наприклад, фенолфталеїн, бо саме він змінює забарвлення в лужному середовищі ($pT = 9$).

Титруванні сильної кислоти слабкою основою (наприклад, хлоридна кислота титрується гідроксидом амонію)

При титруванні хлоридної кислоти гідроксидом амонію утворюється сіль хлориду амонію, гідроліз якої призводить до створення кислого середовища

(рН менше 7). Тому слід застосовувати індикатори, які змінюють своє забарвлення в кислому середовищі, наприклад, метиловий жовтогарячий (рТ = 4).

Для точного вибору індикатора будують криві титрування, які показують графічну залежність зміни концентрації визначаємої речовини (або логарифма концентрації, або якоїсь іншої спорідненої характеристики) при титруванні від об'єму доданого титранту. За браком часу, на жаль, ми не можемо зупинитися на побудові кривих титрування. Найбільш повно і детально це питання розглянуто в [1-4].

Вимоги до кислотно-основних індикаторів

1. Зміна забарвлення індикатора повинна бути швидкою, чіткою і необоротною.
2. Забарвлення індикатора має змінюватися в узькому інтервалі рН.
3. Індикатор повинен змінювати своє забарвлення при мінімальній присутності надлишку кислоти чи лугу.
4. Індикатор повинен бути стійким при зберіганні (не розкладатися, не випаровуватися, не поглинати вологу, гази тощо) в розчинах і в повітрі.

3.4 Практичне використання методу нейтралізації в аналізі води

За допомогою метода нейтралізації можна визначити:

- 1) вміст сильних і слабких кислот (кислотність води);
- 2) вміст сильних і слабких лугів (лужність води);
- 3) вміст форм карбонатної кислоти;
- 4) карбонатну твердість води.

3.4.1 Визначення кислотності води

Під **кислотністю** води розуміють загальний вміст у воді речовин, що реагують з 0,1 М розчином NaOH . Визначення кислотності проводять, як правило, одразу після відбору проби води.

Кислотність природних **незабруднених** вод зумовлена:

- вмістом розчиненого діоксиду вуглецю CO_2 ;
- вмістом гумінових та інших слабких органічних кислот.

Величина рН таких природних вод більше за 4,4.

Якщо рН води менш ніж 4,4, то така вода може бути забруднена сильними мінеральними кислоти або солями, що утворені сильними кислотами і слабкими гідроксидами, які у воді гідролізуються з утворенням кислого середовища.

Кислотність води визначається титруванням проби води 0,1 М розчином NaOH . Відомо, що при титруванні електрометричним методом за допомогою рН-метру, кінець титрування вільної кислотності має місце при рН $\approx 4,4$, а загальної кислотності – при рН $\approx 8,3$. При звичайному титруванні з використанням індикаторів метилового жовтогарячого (інтервал переходу забарвлення від – 3 до 4,4, а рТ = 4) і фенолфталеїну (інтервал переходу забарвлення рН – від 8,2 до 10, а рТ = 9) кількість 0,1 М розчину NaOH , при використанні якого рН розчину досягає значення 4,4 (жовте забарвлення метилоранжу), відповідає ві-

льній кислотності, а 9 (слабке рожеве забарвлення) – загальній кислотності. Якщо рН досліджуваної води більше за 9 (забарвлення фенолфталеїну рожеве), то її кислотність дорівнює нулю.

Розрізняють наступні види кислотності води [12]:

1. Активна кислотність – це молярна концентрація реально присутніх у воді іонів H^+ . Визначається потенціометричним методом за допомогою рН-метру.

2. Загальна кислотність ($K_{заг}$) – це загальний вміст іонів водню (ммоль/л) як вільних, так і зв'язаних у слабких кислотах і солях. Інтервал рН – від 0 до 9. Якщо при додаванні до проби води фенолфталеїну забарвлення стає рожевим, то це означає, що кислотність води дорівнює нулю.

3. Вільна кислотність (K_B) – це частина загальної кислотності, пов'язана з наявністю у воді сильних кислот і солей, що утворені сильними кислотами і слабкими гідроксидами. Інтервал рН – від 0 до 4,4.

4. Кислотність, що залежить від вмісту у воді гумінових та інших слабких органічних кислот ($K_{гум}$). Інтервал рН – від 4,4 до 9.

5. Кислотність, зумовлена вільною CO_2 , розраховується як

$$K_{CO_2} = K_{заг} - K_B - K_{гум}$$

6. Кислотність, зумовлена агресивною CO_2 – це частина вільної CO_2 , яка здатна розчиняти карбонат кальцію – знаходиться за номограмою [12].

Схематично види кислотності води наведені на рисунку 3.1.



Рисунок 3.1 – Види кислотності води

Методика визначення загальної кислотності. Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином $NaOH$ (розчин лугу додавати краплинами) до появи слабого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2–3 хв.

Методика визначення вільної кислотності. Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином $NaOH$ до зміни кольору від червоного до жовтого. Якщо при додаванні до проби води метилового жовтогарячого забарвлення води стає жовтим, то це означає, що вільна кислотність дорівнює нулю.

Загальна і вільна кислотність (ммоль/л) розраховується за однією формулою:

$$K = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot 1000}{V(H_2O)} \quad (3.4)$$

де $C(NaOH)$ – молярна концентрація $NaOH$ у розчині, моль/л;

$V(NaOH)$ – об'єм робочого розчину $NaOH$, витрачений на титрування з певним індикатором, мл;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, мл.

Методика визначення гумінової кислотності

100 мл проби води кип'ятять протягом 2 хв. (для видалення CO_2), швидко охолоджують і титрують 0,1 М розчином $NaOH$ з фенолфталеїном до появи слабкого рожевого забарвлення. $K_{гум}$ розраховують за формулою (3.4).

3.4.2 Визначення лужності води

Під **лужністю** води розуміють вміст у воді речовин, що реагують з 0,1 М розчином HCl .

Лужність **природних незабруднених** вод зумовлена, головним чином, гідролізом добре розчинних у воді гідрокарбонатів кальцію та магнію. Для таких вод рН не перевищує 9. Якщо рН води більше за 9, то води можуть бути забруднені сильними лугами або карбонатами кальцію і магнію.

Визначення лужності треба проводити безпосередньо після відбору проби води, але не пізніше, ніж через 24 години.

Розрізняють наступні **види лужності** води:

1. Активна лужність – реальна концентрація вільних іонів OH^- . Визначається потенціометричним методом..

2. Загальна лужність ($L_{заг}$) – загальний вміст іонів OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} (ммоль/л). Інтервал рН – від 14 до 4.

3. Вільна лужність (L_v) – це частина загальної лужності, зумовлена наявністю сильних лугів, карбонатів лужних і лужноземельних металів. Інтервал рН – від 14 до 8,2.

Схематично види лужності наведені на рис. 3.2.

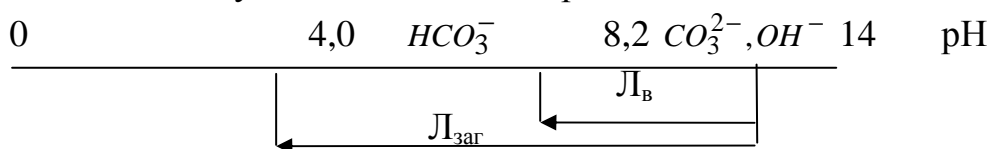
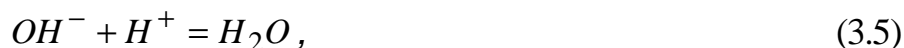


Рисунок 3.2 – Види лужності води

Методика визначення загальної лужності. Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3 – 4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином HCl до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого ($pH = pT = 4$). При цьому можливий перебіг таких реакцій:





Якщо рН досліджуваної води менше за 4 (забарвлення метилового жовтогарячого – жовтогаряче чи червоне), то її лужність дорівнює нулю.

Методика визначення вільної лужності. Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином HCl до знебарвлення ($pH < 8,2$). Якщо при додаванні до проби води фенолфталеїну вода залишається безбарвною, то це означає, що рН води менше за 8,2 і вільна лужність відсутня.

Розрахунок загальної і вільної лужності (ммоль/л) ведуть за формулою:

$$L = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad (3.8)$$

де $C(HCl)$ – молярна концентрація HCl у розчині, моль/л;

$V(HCl)$ – об'єм розчину HCl , витрачений на титрування з певним індикатором, мл; $V(H_2O)$ – об'єм проби води, мл.

Примітка. Загальну і вільну лужність можна визначити в інший спосіб – в одній пробі води.

Методика визначення. Спочатку знаходять вільну лужність, титруючи 100 мл проби води 0,1 М розчином HCl з фенолфталеїном до знебарвлення (V_1). Потім до цієї ж проби води, після зникнення рожевого забарвлення, додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і продовжують титрувати 0,1 М розчином HCl до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого (V_2). Вільну лужність розраховують за формулою (3.8), використовуючи об'єм V_1 , а загальну лужність – за формулою:

$$L_{\text{заг}} = \frac{C(HCl) \cdot (V_1 + V_2) \cdot 1000}{V(H_2O)}. \quad (3.9)$$

За результатами такого визначення можна розкласти лужність на **гідратну, карбонатну і гідрокарбонатну**, та оцінити внесок кожної з них у загальну лужність води:

- якщо $V_1 = V_2$, то лужність води зумовлена виключно іонами CO_3^{2-} , і така лужність має назву карбонатної лужності. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм $2V_1$;

- якщо $V_1 > V_2$, то компонентами лужності води є іони CO_3^{2-} і OH^- . Ці іони зумовлюють карбонатну і гідратну лужність відповідно. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм $2V_2$, гідратної лужності – об'єм $(V_1 - V_2)$;

- якщо $V_1 < V_2$, то компонентами лужності води є іони CO_3^{2-} , HCO_3^- . Ці іони зумовлюють карбонатну і гідрокарбонатну лужність води. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм $2V_1$, гідрокарбонатної лужності – $(V_2 - V_1)$. Загальну лужність обчислюють з урахуванням $(V_1 + V_2)$.

3.4.3 Визначення форм карбонатної кислоти

Загальні відомості

Водневий показник природних вод значною мірою залежить переважно від вмісту продуктів дисоціації **карбонатної** (вугільної – застаріла, але поширена назва) кислоти та її солей. Розрізняють три форми карбонатної кислоти:

- вільна карбонатна кислота;
- напівзв'язана карбонатна кислота;
- зв'язана карбонатна кислота.

I форма карбонатної кислоти – вільна карбонатна кислота ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$).

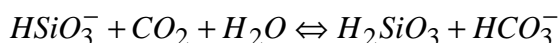
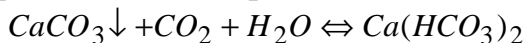
Під вільною карбонатною кислотою (вуглекислою) розуміють сумарний вміст CO_2 і H_2CO_3 . Слід зазначити, що розчиняючись у воді, діоксид вуглецю лише частково вступає з нею у взаємодію з утворенням карбонатної кислоти (близько 1%). Окремо визначити вміст діоксиду вуглецю і карбонатної кислоти у воді досить важко, тому сумарну концентрацію цих компонентів і приймають за концентрацію вільної карбонатної кислоти.

Джерелами вільної карбонатної кислоти у воді є:

- біохімічні процеси розпаду і окиснення органічних речовин;
- дихання водних організмів;
- поглинання діоксиду вуглецю з повітря.

Зниження вмісту CO_2 у воді пов'язано з:

- фотосинтезом;
- розчиненням карбонатів і хімічним вивітрюванням алюмосилікатів:



Діоксид вуглецю має винятково важливе значення для рослинних організмів як джерело вуглецю. У той же час підвищений вміст CO_2 у воді негативно впливає на тваринні організми. Концентрація діоксиду вуглецю в природних водах коливається від десятих долей до 3–4 мг/дм³, іноді досягає 10–20 мг/дм³.

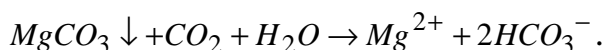
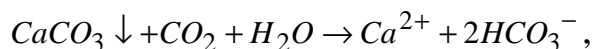
II форма карбонатної кислоти – напівзв'язана карбонатна кислота (HCO_3^-).

Джерелами цієї форми є:

а) дисоціація карбонатної кислоти за I ступенем:



б) розчинення карбонатних порід (вапняку, мармуру, доломіту) під дією вільної карбонатної кислоти з утворенням добре розчинних гідрокарбонатів кальцію і магнію:



Гідрокарбонат-іон (HCO_3^-) – найбільш поширена й розчинна форма карбонатної кислоти в прісних водах. Її вміст у поверхневих прісних водах може досягати 500 мг/л, морських водах – 200 мг/дм³, підземних – 900 мг/дм³.

III форма карбонатної кислоти – зв'язана карбонатна кислота (CO_3^{2-}).

Ця форма присутня тільки в сильно лужному середовищі ($\text{pH} > 9$). Джерелами карбонат-іонів у воді є карбонатні породи (крейда, мармур, вапняк, доломіт) або утворення їх з гідрокарбонат-іонів при посиленні лужності води. Карбонати – практично нерозчинні сполуки. Наприклад, для порівняння: розчинність гідрокарбонату кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ у воді при 20⁰ С становить 14,3 г/100 г води, а карбонату кальцію CaCO_3 – лише 0,0013 г/100 г води.

Одночасно всі три форми карбонатної кислоти (вуглекислоти) у воді існувати не можуть. Кожна з форм існує у певному інтервалі рН. З іншого боку, саме наявність тієї чи іншої форми вуглекислоти зумовлює те чи інше рН води. На рисунку 3.3 наведена залежність відсоткового вмісту форм вуглекислоти від рН води.

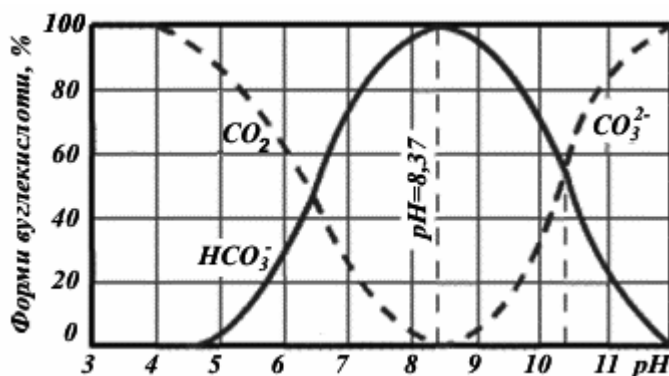


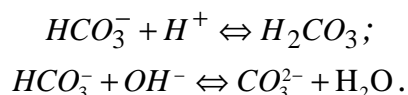
Рисунок 3.3 – Залежність відсоткового вмісту форм вуглекислоти від рН води

З рисунку 3.3 витікає, що:

- якщо $\text{pH} \leq 4,4$ у воді присутня тільки вільна вуглекислота.
- в інтервалі рН від 4,4 до 8,37 у рівновазі знаходяться дві форми вуглекислоти – CO_2 та іони HCO_3^- , причому концентрація останніх зростає з підвищенням рН і досягає максимального значення при рН 8,37.
- в інтервалі рН від 8,37 до 12 у рівновазі знаходяться іони HCO_3^- і CO_3^{2-} ;
- при $\text{pH} > 12$ – тільки іони CO_3^{2-} .

Вміст різних форм карбонатної кислоти і їх співвідношення відіграють надзвичайно важливу роль в існуванні сталого кислотного–лужного балансу природних вод. Карбонатна система або, як часто говорять, карбонатний буфер – одна з найбільш важливих і складних рівноважних систем в океані, що включає розчинений вуглекислий газ (діоксид вуглецю), вуглекислоту й продукти її дисоціації: іони H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Сума іонів HCO_3^- , CO_3^{2-} зумовлює карбонатну

лужність морської води. Головною сполукою цього буферу є гідрокарбонат-іон HCO_3^- , який здатен нейтралізувати як кислоти, так і основи:



Карбонатний буфер виник в океані на початковому етапі його існування, і відтоді він підтримує кислотно-лужний баланс океанської води на стабільному рівні ($\text{pH} = 8,2\text{--}8,4$).

Цікаво, що зокрема карбонатний буфер у вигляді $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ разом з фосфатним буфером ($\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) відіграють дуже важливу роль у підтримуванні незмінним pH усіх людських фізіологічних рідин. Наприклад, припустимі значення pH крові повинні знаходитися в межах $7,35\text{--}7,45$ і не можуть відхилятися навіть на 10% від цього діапазону, бо при $\text{pH} = 7,05$ людина впадає в передкоматозний стан, при $\text{pH} = 7,0$ настає кома, а при $\text{pH} = 6,80$ – смерть.

Розглянемо визначення різних форм карбонатної кислоти в природних незабруднених водах. Порівнюючи рис. 3.1, 3.2 і 3.3 очевидно, що кожна з форм карбонатної кислоти зумовлює ту чи іншу кислотність або лужність води. Встановимо цей зв'язок.

3.4.3.1 Визначення вмісту вільної вуглекислоти CO_2 ($4,4 < \text{pH} < 9$)

Вочевидь, що вільна карбонатна кислота за pH більше 4,4 зумовлює загальну кислотність природних питних вод (рис. 3.1 і 3.3). Тому визначення вмісту вільної CO_2 проводять титруванням проби води 0,1 М розчином лугу NaOH у присутності фенолфталеїну ($\text{pT} = 9$) від безбарвного до слабко рожевого кольору. При цьому CO_2 переходить у гідрокарбонат-іон:



Методика визначення. Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином NaOH (розчин лугу додавати краплинами). При цьому кожен раз закривати колбу гумовою пробкою і перемішувати вміст колби плавним похитуванням до появи слабкого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2–3 хв.

Розрахунок концентрації вільної вуглекислоти (ммоль/л) виконують за формулою:

$$X(\text{CO}_2) = K_{\text{заг}} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Вміст вільної вуглекислоти (мг/л) розраховують як $Y(\text{CO}_2) = X(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)$, де $M(\text{CO}_2)$ – молярна маса CO_2 , що дорівнює 44 г/моль (фактор еквівалентності CO_2 , згідно з рівнянням (3.10), дорівнює 1).

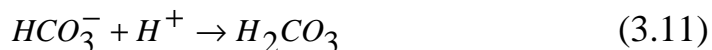
Якщо pH води менше за 4,4, то концентрацію вільної вуглекислоти слід розраховувати як

$$X(\text{CO}_2) = K_{\text{заг}} - K_{\text{в}} - K_{\text{сум}}, \quad \text{ммоль/л}.$$

3.4.3.2 Визначення вмісту гідрокарбонат-іонів HCO_3^-

(напівзв'язаної вуглекислоти) – інтервал рН $4 < \text{pH} < 9$

В інтервалі рН від 4 до 9 гідрокарбонат-іони (HCO_3^-), внаслідок гідролізу, зумовлюють загальну лужність води (рис. 3.2 і 3.3). Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином HCl у присутності метилового жовтогарячого. При цьому має місце перебіг реакції:



У кінці титрування реакція середовища, як можна бачити з рівняння, повинна бути слабо кислою, тому за індикатор беруть метиловий жовтогарячий.

Методика визначення. В конічну колбу піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином HCl від жовтого до жовтогарячого забарвлення індикатора (рН = 4).

Розрахунок концентрації іонів HCO_3^- (ммоль/л) проводять за формулою:

$$X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг}} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

Вміст іонів HCO_3^- (мг/л) розраховують як

$$Y(\text{HCO}_3^-) = X(\text{HCO}_3^-) \cdot M(\text{HCO}_3^-), \quad (3.12)$$

де $M(\text{HCO}_3^-)$ – молярна маса HCO_3^- – іонів, що дорівнює 61 г/моль (фактор еквівалентності іонів HCO_3^- , згідно з рівнянням (3.11), дорівнює 1).

3.4.3.3 Визначення карбонат-іонів CO_3^{2-} та гідрокарбонат-іонів HCO_3^- у воді при спільній їх присутності (рН > 8,4)

а) визначення вмісту іонів CO_3^{2-}

При рН більше за 8,4 карбонат-іони CO_3^{2-} , внаслідок гідролізу, зумовлюють вільну лужність води (L_e). Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином HCl у присутності фенолфталеїну від рожевого до слабо рожевого забарвлення, яке зникає від однієї краплини розчину HCl . При цьому має місце перебіг реакції:



Методика визначення. У конічну колбу місткістю 250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином HCl до зникнення рожевого забарвлення (V_1).

Розрахунок концентрації іонів CO_3^{2-} (ммоль/л) виконують за формулою:

$$X(\text{CO}_3^{2-}) = L_e = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_1 \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де V_1 – об'єм 0,1 М розчину HCl , що пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, мл;

Вміст іонів CO_3^{2-} (мг/л) розраховують як $Y(CO_3^{2-}) = X(CO_3^{2-}) \cdot M(CO_3^{2-})$, де – молярна маса іонів CO_3^{2-} , що дорівнює 60 г/моль (фактор еквівалентності іонів CO_3^{2-} , згідно з рівнянням (3.13), дорівнює 1).

Розчин не виливають, а діють так, як описано нижче.

б) Методика визначення вмісту іонів HCO_3^-

До відтитрованої з фенолфталеїном проби води (див. дослід 3.4.3.3.а) додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином HCl до появи жовтогарячого забарвлення (V_2). При цьому гідрокарбонат-іони (і наявні раніше, і ті, що утворилися при титруванні CO_3^{2-} – іонів) перетворюються у вільну вуглекислоту (див. рівняння (3.11)).

Розрахунок концентрації іонів HCO_3^- (ммоль/л) виконують за формулою:

$$X(HCO_3^-) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де V_2 – об'єм HCl , що пішов на титрування з метиловим жовтогарячим, мл;

V_1 – об'єм HCl , що пішов на титрування проби води з фенолфталеїном, мл.

Вміст іонів HCO_3^- (мг/л) розраховують за формулою (3.12).

3.4.4 Визначення карбонатної твердості води

Загальні відомості про твердість води

Твердість води (Т) – це сукупність властивостей, зумовлених концентрацією в ній лужноземельних металів, переважно іонів кальцію та магнію. Джерелом іонів кальцію і магнію у воді є їх добре розчинні солі.

Кількісно твердість води визначається як сума молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію і магнію (або їх добре розчинних солей), що містяться в 1 м³ води:

$$\left[T = \frac{n(1/z Ca^{2+})}{V(H_2O)} + \frac{n(1/z Mg^{2+})}{V(H_2O)} \right] \cdot 1000 \text{ (моль/м}^3\text{)} \quad (3.14)$$

або

$$T = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(1/z) \cdot V(H_2O)} \quad \text{(моль/м}^3\text{)}. \quad (3.15)$$

де $n(1/z Ca^{2+})$, $n(1/z Mg^{2+})$ – кількість речовини еквівалента іонів кальцію (магнію) або їх солей, моль; $m(X)$ – маса іонів кальцію (магнію) або їх солей, г;

$M(1/z X)$ – молярна маса еквівалента іонів кальцію (магнію) або їх солей, г/моль;

$V(H_2O)$ – об'єм води, дм³.

Слід зазначити, що нормативна база України, що стосується твердості води, є дуже недосконалою, бо нема єдиних нормативних документів, які б впорядковували як термінологію так одиниці вимірювання твердості води. Дотепер в ДСанПіН 2.2.4-171-10 одиницею твердості води є внесистемна одиниця – мг-екв/л.

Згідно з системою СІ одиницею вимірювання твердості води є моль/м³. Це відповідає масовій концентрації еквівалентів іонів кальцію (1/2 Ca²⁺) – 20,04 г/м³ і іонів магнію (1/2 Mg²⁺) – 12,15 г/м³. Співвідношення між одиницями:

$$1 \text{ моль/м}^3 = 1 \text{ ммоль/дм}^3 = 1 \text{ ммоль/л} = 1 \text{ мг-екв/дм}^3 = 1 \text{ мг-екв/л}.$$

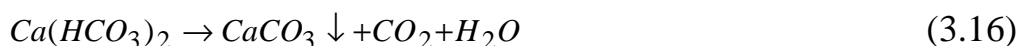
Необхідно зазначити, що в інших країнах одиниці вимірювання твердості зовсім інші (позасистемні): у Франції – °f (французький градус твердості); в Німеччині – °dH (німецький градус твердості); в Америці – ppm (CaCO₃) (американський градус твердості); у Великій Британії – °Clark (британський градус твердості); Росія також ввела градуси твердості – °Ж (ГОСТ Р 52029–2003).

Співвідношення різних національних одиниць твердості наведені в таблиці 3.2.

Держава	Позначення одиниць твердості	Україна	Росія	Німеччина	Велика Британія	Франція	США
Україна	мг-екв/л (ммоль/м ³)	1	1	2,8	3,51	5,0	50,04
Росія	°Ж	1	1	2,8	3,51	5,0	50,04
Німеччина	°dH	0,357	0,357	1	1,25	1,78	17,84
Велика Британія	°Clark	0,285	0,285	0,80	1	1,43	14,3
Франція	°F	0,20	0,20	0,56	0,70	1	10
США	ppm (CaCO ₃)	0,02	0,02	0,056	0,070	0,10	1

Загальна твердість води ($T_{\text{заг}}$) складається з карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (постійної) твердості води.

Карбонатна твердість води ($T_{\text{кар}}$) зумовлена наявністю у воді добре розчинних гідрокарбонатів кальцію і магнію – Ca(HCO₃)₂ і Mg(HCO₃)₂, тобто солей виключно карбонатної кислоти. Карбонатна твердість має також назву **тимчасової** тому, що може бути майже повністю усунена кип'ятінням:



Некарбонатна твердість води ($T_{\text{нек}}$) зумовлена добре розчинними солями кальцію і магнію всіх інших кислот, окрім карбонатної (наприклад, хлоридами, сульфатами, нітратами кальцію та магнію тощо). Некарбонатна твердість має також назву **постійної** тому, що не може бути усунена кип'ятінням.

Методом нейтралізації (прямим титруванням) неможливо визначити вміст іонів кальцію і магнію, які зумовлюють твердість води, але цілком мож-

ливо визначити вміст гідрокарбонат-іонів HCO_3^- , які еквівалентно зв'язані з іонами кальцію і магнію, тобто $n(1/2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})) = n(\text{HCO}_3^-)$.

Таким чином, не прямим, а замісним титруванням іонів HCO_3^- можна визначити карбонатну твердість води.

Отже ще раз підкреслимо, що іони HCO_3^- , зв'язані з іонами кальцію і магнію, мають надзвичайно важливий вплив на властивості води – вони зумовлюють її карбонатну твердість і лужність. Обидва ці параметри води пов'язані між собою.

Карбонатна твердість води (ммоль/л), залежно від величини рН води, може бути розрахована як:

$$\text{при } \text{pH} > 9 \quad T_k = X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг}} - L_e;$$

$$\text{при } \text{pH} < 9 \quad T_k = X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг}}, \text{ оскільки } L_e = 0.$$

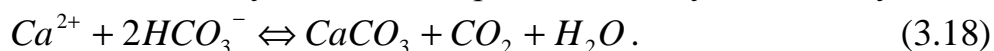
З цих рівнянь випливає, що визначення карбонатної твердості проводять аналогічно визначенню концентрації іонів HCO_3^- (ммоль/л) – див. досл. 3.4.3.2 і 3.4.3.3) або розраховують як різницю між загальною і вільною лужністю.

3.5 Вуглекислотна рівновага

Діоксид вуглецю, гідрокарбонат – і карбонат – іони є основними компонентами карбонатної системи. У розчині між ними існує рухлива рівновага:



У присутності іонів Ca^{2+} вуглекислотна рівновага набуває вигляду:



За законом діючих мас константа рівноваги цієї реакції має вигляд:

$$K_p = \frac{[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}, \quad (3.19)$$

де у квадратних дужках зазначені молярні концентрації відповідних речовин. Оскільки концентрації $[\text{CaCO}_3]$ і $[\text{H}_2\text{O}]$ – величини сталі і можуть бути внесені під K_p , а $[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{HCO}_3^-]$, то новий вираз для константи рівноваги (K^*) набуває наступного вигляду:

$$K_p^* = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]^3}. \quad (3.20)$$

Із рівняння (3.20) очевидно, що іони HCO_3^- завжди знаходяться в рівновазі з вільною вугільною кислотою. Вільна вуглекислота, що знаходиться в рівновазі з гідрокарбонат-іоном, має назву **рівноважної** ($C_{\text{CO}_2 \text{ рівн.}}$) або **інеактивної**.

Ця кислота не вступає в реакцію з карбонатом кальцію (не виділяє і не розчиняє його), тому вода за таких умов називається **стабільною**.

Якщо вміст карбонатної кислоти менший за рівноважний, що спостерігається, наприклад, при відстоюванні чи кип'ятінні води, то тоді вуглекислотна рівновага реакції (3.18) за принципом Ле Шательє зміститься вправо і випадатиме осад карбонату кальцію:



Така вода має назву **нестабільної** і схильна до утворення накипу на стінках трубопроводів та котлів, а у побуті є причиною руйнування побутової техніки.

Якщо вміст карбонатної кислоти у воді за якихось причин стане більшим за рівноважний, то це приведе до зміщення хімічної рівноваги реакції (3.18) вліво, надлишкова (агресивна) вуглекислота почне реагувати з $CaCO_3$, розчиняючи його. Така вода називається **агресивною** і часто є причиною корозії бетонів.

3.6 Стабілізація води

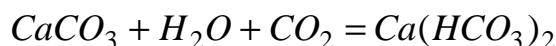
Стабілізація води є одним з головних технологічних показників якості води. За ГОСТ 3313–46 "Методи технологічного аналізу. Визначення стабільності води" стабільною є вода, що не виділяє і не розчиняє осаду карбонату кальцію, тобто вода, в якій утримується вуглекислотна рівновага.

Стабілізація води – це комплекс заходів по запобіганню агресивності чи нестабільності води.

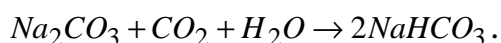
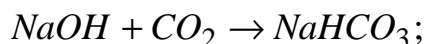
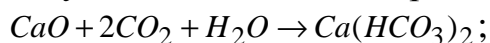
У практиці водообробки стабілізація води проводиться як з метою усунення вуглекислотної агресивності, так і для запобігання випадання з води осадів $CaCO_3$, що зумовлює нестабільність води.

Усунення агресивності води (надлишок CO_2)

Для видалення агресивної вуглекислоти застосовують фільтраційний і реагентний методи. Фільтрування води здійснюють крізь матеріали, які зв'язують CO_2 . Такими матеріалами є крейда, мармур, доломіт тощо. Реакція йде за рівнянням:



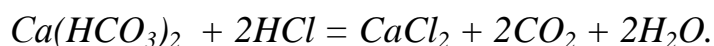
Як реагенти застосовуються: їдкий натр, сода, вапно. Стабілізація води зводиться до зв'язування вуглекислоти, згідно з рівняннями:



Агресивну вуглекислоту можна видаляти також методом дегазації.

Усунення нестабільності води (нестача CO_2)

Нестабільний стан води усувається шляхом підкислення води сульфатною або хлоридною кислотами:



Обробка води кислотою називається імпфіруванням води.

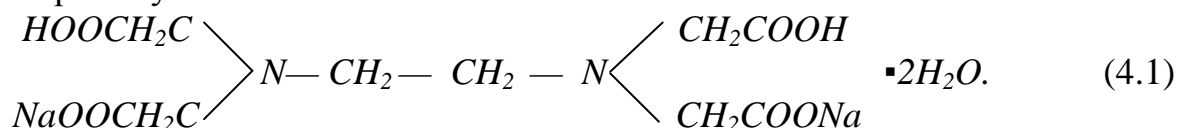
Іншим методом подолання нестачі CO_2 може бути насичення води CO_2 –рекарбонізація води.

ЧАСТИНА 4 КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ. ТРИЛОНОМЕТРІЯ

4.1 Сутність методу

Комплексонометричний метод аналізу (комплексонометрія) ґрунтується на реакції утворення міцних комплексних сполук (комплексонатів) іонів металів з органічними реагентами – комплексонами. За хімічною природою комплексони – це амінополікарбонові кислоти або їх солі.

Найбільш поширеним комплексоном є комплексон – III (торгова назва – трилон Б) – це динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. Структурна формула трилону Б:

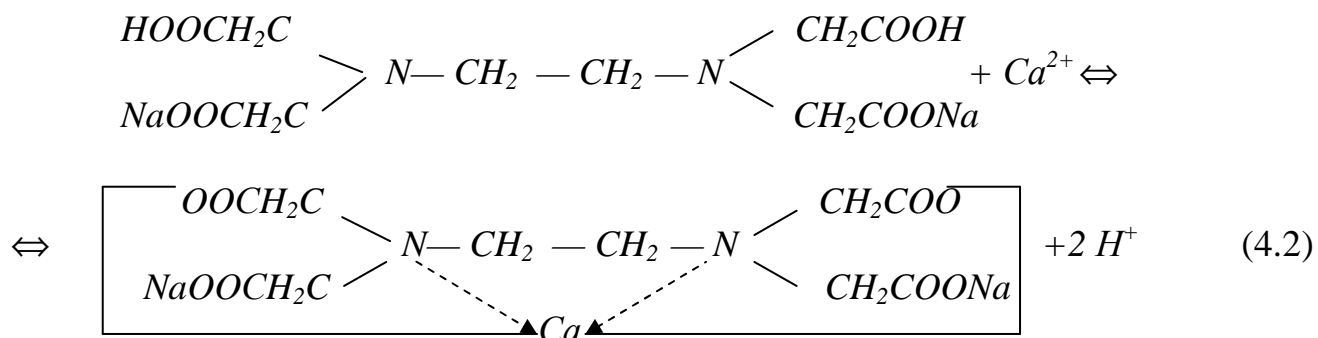


Скорочена формула трилону Б: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

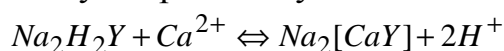
Титриметричний метод аналізу, в якому в якості робочого розчину використовується розчин трилону Б, називається **трилонометрією**.

Особливістю трилону Б є те, що він здатен утворювати стійкі, розчинні, **безбарвні** комплексні сполуки більш, ніж з 20 катіонами металів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Ag^+ тощо). При цьому метал заміщує атоми водню карбоксильних груп трилону Б, а також зв'язується координаційним зв'язком з атомами азоту.

Наприклад:



або у скороченому вигляді



Стійкість комплексних сполук іонів металів з трилоном Б характеризується величиною константи стійкості K_1 . З наведеної реакції (4.2) витікає, що глибина утворення комплексних сполук і незворотність процесу комплексо-

утворення залежить від рН розчину і константи стійкості комплексонату. Чим вище значення константи стійкості комплексу, тим при меншому значенні рН можна проводити визначення відповідного іону. Так, наприклад, іони Ca^{2+} і Mg^{2+} утворюють з трилоном Б порівняно слабкі комплекси ($\lg K_1$ дорівнює 10,7 і 8,69 відповідно), тому їх визначають тільки в лужному середовищі. Іони Al^{3+} і Fe^{3+} , навпаки, утворюють дужі стійкі комплекси з трилоном ($\lg K_1$ 16,13 і 25,1 відповідно), тому можуть бути визначені у достатньо кислому середовищі. Загалом вважається, що катіони металів, які утворюють комплексонати з $\lg K_1$ від 8 до 12, повинні визначатися виключно в лужному середовищі.

Незалежно від заряду катіона взаємодія іонів металів з трилоном Б перебігає в еквівалентному співвідношенні 1:1.

4.2 Приготування і стандартизація робочого розчину трилону Б

Робочими розчинами в комплексонометрії є розчин трилону Б з концентрацією $C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) = 0,05$ моль/л), яка тотожна 0,05 н. розчину трилону Б ($f_{екв} = 1/2$). Його готують з фіксаналу, а за його відсутності – за точною наважкою, беручи до уваги, що молярна маса трилону Б дорівнює 372,25 г/моль, фактор еквівалентності – 1/2, молярна маса еквіваленту – 186,13 г/моль. Стандартизують цей розчин за первинними 0,05 н. розчинами $ZnCl_2$ ($f_{екв} = 1/2$) або $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ($f_{екв} = 1/2$).

4.3 Індикатори в комплексонометрії

В трилонометрії поширене застосування мають металоіндикатори.

За хімічною природою металоіндикатори – це органічні кислоти або солі (азобарвники), які утворюють маломіцні забарвлені комплексні сполуки з катіонами, стійкість яких характеризується константою стійкості K_2 .

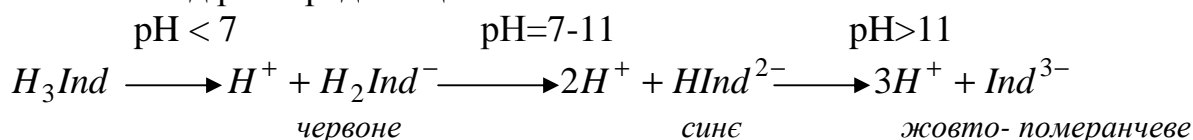
Необхідною умовою використання металоіндикаторів є $K_1 > K_2$, тобто для прямого титрування катіонів металів трилоном Б необхідно, щоб металоіндикатори утворювали з металами менш стійкі комплекси, ніж трилон Б. Емпірично встановлено, що відношення $\frac{K_1}{K_2}$ повинно бути в межах 10. Відхилення в

більший або менший бік небажане, бо якщо індикатор утворює з іоном металу менш стійкий комплекс, то він зруйнується трилоном Б раніше, і зміна забарвлення відбудеться передчасно до точки еквівалентності, і навпаки, якщо цей комплекс буде більш міцним, забарвлення зміниться із запізненням, і розчин буде перетитрованим.

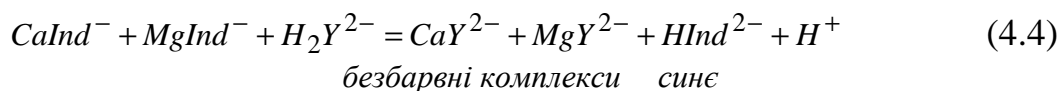
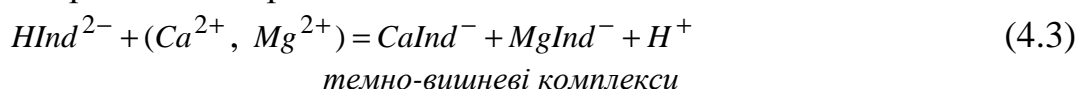
Найбільш поширене використання в комплексонометрії мають хромоген чорний–Т (ХЧ) і мурексид.

Хромоген чорний – Т(ХЧ) – азобарвник, слабка трьохосновна органічна кислота – 1–(1–окси–2–нафтилазо)–6–нітро–2–нафтол–4 сульфокислота).

Індивідуальне забарвлення цього індикатора (за відсутності катіонів) залежить від рН середовища:



Разом з тим, в інтервалі $\text{pH} = 7-11$ хромоген чорний –Т здатен утворювати з іонами кальцію та магнію маломіцні комплексні сполуки, що мають червоно-вишневе забарвлення, тоді як власне його забарвлення – синє. Це дозволяє визначати сумарний вміст іонів кальцію та магнію (тобто загальну твердість води) прямим титруванням проби води (в присутності хромогену чорного) трилоном Б з переходом забарвлення від темно-вишневого до синього. При цьому має місце перебіг таких реакцій:



Оскільки водні розчини індикатору хромогену чорного – Т нестійкі, то його використовують у вигляді твердої суміші з хлоридом натрію в співвідношенні 1:100.

Мурексид – амонійна сіль п'ятиосновної пурпурової кислоти. Забарвлення індикатора залежить від рН середовища. При $\text{pH} < 9$ воно червоно-фіолетове, $\text{pH} = 9,2-10,3$ – фіолетове, $\text{pH} > 10,3$ – бузкове. Комплексні сполуки мурексиду з металами мають інше забарвлення. Наприклад, при $\text{pH} \geq 12$ мурексид утворює комплексну сполуку с іонами кальцію рожевого кольору, тоді як індивідуальне забарвлення індикатора – бузкове. Це дозволяє використовувати мурексид для визначення вмісту іонів кальцію у воді. Мурексид погано розчиняється у воді, тому його використовують у вигляді твердої суміші з $NaCl$ у співвідношенні 1:100.

4.4 Практичне використання трилонометрії в аналізі води

Трилонометрія використовується для визначення вмісту багатьох катіонів. Ми розглянемо визначення загальної твердості води, вмісту іонів кальцію, магнію та сульфат-іонів.

4.4.1 Визначення загальної твердості води

Згідно з ГОСТ 4151-72 загальна твердість питних, підземних, поверхневих вод визначається комплексонометричним методом. Цей метод ґрунтується на утворенні безбарвних комплексних сполук іонів кальцію та магнію з трилоном Б у лужному середовищі ($\text{pH} \sim 10$) у присутності індикатора хромогену чорного. Визначення проводять титруванням проби води 0,05 н. розчином трилону Б ($f_{\text{екв}} = 1/2$) у присутності хромогену чорного від червоно-вишневого до синього забарвлення. Визначенню загальної твердості води заважають мідь,

цинк, манган і високий вміст карбонатів і гідрокарбонатів. Похибка при титруванні 100 мл води складає 0,05 моль/м³ (0,05 ммоль/дм³).

Методика визначення загальної твердості води

1. У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відміряють такий об'єм води, щоб на його титрування йшло не більше 10 мл 0,05 н. розчину трилону Б, і доводять дистильованою водою до 100 мл. Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б, залежно від очікуваної твердості, наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрації трилону Б залежно від припущеної твердості

Очікувана твердість води, ммоль/л	Об'єм проби води для аналізу, мл	Концентрація розчину трилону Б ($f_{екв} = 1/2$), ммоль/л
0,005 – 5,0	50	0,05
5,0 – 10,0	25	0,05
10,0 – 20,0	10	0,05

2. Для створення і утримання рН ~ 10 до проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину ($NH_4OH + NH_4Cl$). рН отриманого розчину обов'язково контролюють за допомогою універсального індикаторного паперу.

3. Додають 10–15 мг сухої суміші кристалів індикатора хромогену чорного з хлоридом натрію. Розчин забарвлюється у червоно-вишневий колір, внаслідок утворення маломіцних комплексних сполук іонів кальцію і магнію з хромогеном чорним (див. рівняння (4.3)).

4. Пробу води титрують 0,05 н. робочим розчином трилону Б ($f_{екв} = 1/2$) при енергійному збовтуванні до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє (див. рівняння (4.4)). "Свідком" може бути перетитрована проба, оскільки при додаванні надлишкової кількості трилону Б забарвлення більше не змінюється.

Загальну твердість води $T_{заг}$ (ммоль/л) розраховують за формулою:

$$T_{заг} = \frac{C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де $C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$ – молярна концентрація еквівалента трилону Б у робочому розчині, ммоль/л;

$V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$ – об'єм робочого розчину трилону Б, який витрачено на титрування, мл;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, взятої для титрування, мл.

При визначенні загальної твердості природних вод іноді виникають деякі проблеми [12,15]:

- нечітка зміна забарвлення в точці еквівалентності. Це вказує на присутність міді та цинку. Для усунення впливу цих речовин до проби води додають 1–2 мл розчину сульфиду натрію ($3,7 \text{ г } Na_2S \cdot 5H_2O$ розчиняють в 100 мл дистильованої води) і знову проводять дослідження.
- після додавання до проби води буферного розчину і індикатора проба води поступово знебарвлюється або стає мишастого кольору. Це свідчить про наявність у воді мангану. Для усунення його впливу на результати визначення загальної твердості води перед внесенням усіх реактивів до проби води необхідно додати п'ять крапель 1%-ного розчину солянокислого гідроксиламіну $NH_2OH \cdot HCl$ (1 г $NH_2OH \cdot HCl$ розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл). Після цього додають усі реактиви і проводять визначення;
- титрування набуває затяжного характеру з нестійким і нечітким забарвленням. Це свідчить про високу лужність води. Її вплив усувається додаванням до проби води (до внесення усіх реактивів) 0,1 М розчину HCl у кількості, необхідній для повної нейтралізації лужності води, з подальшим кип'ятінням води протягом 5 хвилин. Після цього додають усі реагенти і виконують визначення.

Згідно до ДСанПіН 2.2.4-171-10 для питної води, загальна твердість повинна бути ≤ 7 ммоль-екв/л, що за системою СІ тотожне 7 ммоль/л. Загальна твердість води нормується також як показник фізіологічної повноцінності води й має бути в межах 1,5–7 ммоль–екв/л (ммоль/л).

4.4.2 Визначення кальцієвої твердості води

Метод визначення вмісту іонів кальцію ґрунтується на утворенні комплексонату кальцію при взаємодії іонів кальцію з трилоном Б у присутності мурексиду як індикатора. Визначення проводять у сильно лужному середовищі (рН ~ 12 –13). Це потрібно з двох причин. По-перше, для того, щоб іони Mg^{2+} випали в осад $Mg(OH)_2$, а по-друге, саме за такого рН можна використовувати індикатор мурексид, який з іонами кальцію утворює комплексні сполуки, забарвлені в рожевий колір, тоді як його індивідуальне забарвлення – бузкове.

Методика визначення вмісту іонів кальцію

1. У конічну колбу місткістю 250 мл, виходячи з очікуваної кальцієвої твердості води, відміряють певний об'єм досліджуваної води (див. табл. 4.2), розбавляють його (при необхідності) до 100 мл дистильованою водою.

Таблиця 4.2– Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б залежно від концентрації іонів кальцію у воді

Концентрація іонів кальцію, ммоль/л	Об'єм проби води, мл	Концентрація трилону Б ($f_{екв}=1/2$), моль/л
0,5 – 2,5	100	0,05
2,5 – 5,0	50	0,05
5,0 – 10,0	25	0,05

2. До проби води додають 2 мл 10%-ного розчину $NaOH$ (для створення рН 12–13).

3. Додають 10–15 мг суміші мурексиду з $NaCl$ (на кінці шпателя). Після розчинення індикатора розчин забарвлюється в рожевий колір, внаслідок утворення комплексних сполук іонів кальцію з мурексидом.

4. Пробу води титрують 0,05 н. розчином трилону Б при енергійному збовтуванні до появи бузкового забарвлення. Титрування проводять у присутності “свідка” – перетитрованої проби.

Твердість кальцієву $T(1/2Ca^{2+})$ розраховують за формулою:

$$T(Ca^{2+}) = \frac{C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad \text{ммоль/л}$$

Вміст іонів кальцію (мг/л) розраховують як

$$Y(Ca^{2+}) = T(Ca^{2+}) \cdot M(1/2Ca^{2+}) = T(1/2Ca^{2+}) \cdot 20,04,$$

де $M(1/2Ca^{2+})$ –молярна маса еквіваленту кальцію, що дорівнює 20,04, г/моль.

Згідно ДСАНПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів кальцію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 25–75 мг/л.

Визначенню кальцію заважають іони заліза, мангану, міді, цинку, свинцю, які також здатні утворювати забарвлені комплексні сполуки з мурексидом. Але для природних незабруднених вод цей вплив незначний і ним можна знехтувати. Чутливість методу 0,4 – 0,6 мг/л, похибка визначення – 1%.

Кальцій – найважливіший елемент в організмі людини. Він є неодмінною складовою кісткової тканини (90%), має безпосереднє відношення до процесів кровотворення, активізації різних ферментів, формування імунітету, діяльності серцево-судинної та нервової систем. Засвоєння та обмін кальцію тісно пов'язані з іншим мікроелементом – фосфором. Надлишок фосфору, щавлевої кислоти та жирів, які утворюють з кальцієм нерозчинні сполуки, ускладнює всмоктування кальцію. Порушення фосфорно-кальцієвого обміну призводить до захворювань опорно-рухового апарату (остеопороз), карієсу зубів, гальмує ріст кісток та відновлення після переломів, посилює ризик алергійних реакцій. Тому дуже важливо підтримувати оптимальне співвідношення кальцію і фосфору. В їжі, яка вживається, воно повинно становити до 1,5–1,8. Добова потреба кальцію (залежно від віку) – від 0,5 до 2,0 г. Цінним джерелом кальцію є молоко та молочнокислі продукти, в яких він міститься у формі добре розчинних солей. Фахівці вважають, що без вживання цих продуктів важко задовольнити фізіологічну потребу людини в кальції. Тільки щоденне споживання 300–500 мл молока та 100–150 г сиру здатне компенсувати потреби організму в кальції.

4.4.3 Визначення магнієвої твердості води

Знаючи загальну і кальцієву твердості води, магнієву твердість можна розраховувати як їх різницю:

$$T(Mg^{2+}) = T_{\text{заг.}} - T(Ca^{2+}), \quad \text{ммоль/л}$$

або в мг/л

$$Y(Mg^{2+}) = (T_{заг.} - T(Ca^{2+})) \cdot M(1/2 Mg^{2+}),$$

де $M(1/2 Mg^{2+})$ – молярна маса еквівалента іонів магнію ($f_{екв} = 1/2$), яка дорівнює 12,15 г/моль.

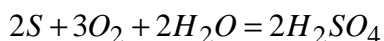
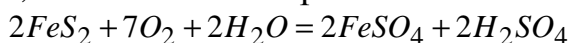
Слід зазначити, що вищенаведені розрахунки припустимі лише для природних незабруднених вод. Для стічних вод необхідно проводити пряме визначення магнію.

Магній – життєво необхідний елемент. Фізіологічне значення магнію визначається тим, що разом з кальцієм та фосфором він забезпечує обмін речовин у кістковій та м'язовій тканинах, бере участь у синтезі білків та нуклеїнових сполук, нормалізує передавання нервових імпульсів до м'язів, має антиспастичну та судинорозширювальну дію, посилює секрецію жовчі та діяльність кишківника, запобігає кальцифікації стінок судин, патологічним змінам у тканинах нирок тощо. Добова потреба магнію становить від 60 до 450 мг. Відносно багато магнію у щавлі, бобах, гречаних та перлових крупах, кавунах. Рекомендоване співвідношення кальцію та магнію у харчових раціонах дітей та дорослих різне – для немовлят воно становить 8–9 до 1, для дорослих – 2 до 1.

Згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів магнію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 10–50 мг/л.

4.4.4 Визначення вмісту сульфат-іонів

Сульфат-іони присутні практично у всіх поверхневих водах і відносяться до головних аніонів. Вони потрапляють у воду при розчиненні осадових порід, до складу яких входить гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, а також у результаті окислення сірководню або сірки, які містяться в промислових стічних водах:

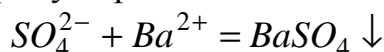


Присутність у воді сульфатів у великій кількості небажана тому що, наприклад, Na_2SO_4 порушує діяльність шлунково-кишкового тракту, а солі $CaSO_4$ і $MgSO_4$ зумовлюють твердість води і погіршують її органолептичні властивості – вода набуває гіркого присмаку. Вода, що містить велику кількість сульфатів і хлоридів, має підвищену корозійну активність.

Вміст сульфат-іонів у питній воді згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 не повинен перевищувати 250 мг/л. Проби води при визначенні сульфатів не консервують.

Якісне визначення сульфат-іонів

Якісне визначення сульфат-іонів базується на реакції осадження сульфат-іонів розчином хлориду барію:



Методика визначення. До 10 мл проби води додають 2–3 краплі 0,1 М розчину хлоридної кислоти та 0,5 мл 10%-ного розчину $BaCl_2$. При вмісті сульфат-іонів вище 250 мг/л утворюється білий осадок $BaSO_4$.

фатів 5–50 мг/л виникає опалесценція або слабка каламутність, при більшому вмісті сульфатів випадає білий осад.

Кількісне визначення сульфат-іонів

Кількісно сульфат-іони визначають трилонометричним методом за допомогою трилону Б. Сутність методу полягає в тому, що до аналізованої води додають надлишок іонів Ba^{2+} – стандартний розчин $BaCl_2$ і $MgCl_2$ (10 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ і 4 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 1 л води). Частина іонів барію зв'язує сульфат-іони в нерозчинний осад $BaSO_4$. Іони Ba^{2+} , що залишилися в розчині, відтитровують стандартним розчином трилону Б, з яким іони барію утворюють комплексні сполуки. Вміст сульфат-іонів розраховують за різницею витрат трилону Б, який йде на зв'язування іонів барію до і після осаджування сульфат-іонів. Оскільки досліджувана вода завжди містить іони Ca^{2+} і Mg^{2+} , які також утворюють комплексні сполуки з трилоном Б, то на присутність цих іонів потрібно ввести відповідні поправки.

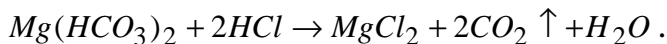
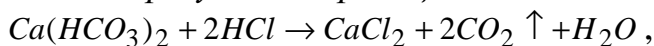
Методика визначення сульфат-іонів [16]

Дослід 1. У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл досліджуваної води і визначають загальний вміст іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} у воді (загальна твердість води). До проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину (для створення і підтримки рН ~ 10) і 10–15 мг сухої суміші кристалів індикатора хромогену чорного з $NaCl$. Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б (V_1), витрачений на титрування проби води.

Дослід 2 (холостий дослід). У конічну колбу на 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл *дистильованої* води і піпеткою додають 1 мл стандартного розчину $BaCl_2$, що містить іони магнію. *Іони магнію потрібні для більш точного встановлення точки еквівалентності.* Далі циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину і 10–15 мг індикатора хромогену чорного з $NaCl$. Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б (V_2), витрачений на титрування холостої проби води.

Дослід 3. У конічну колбу на 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл досліджуваної води, додають 2–3 краплі розчину індикатора метилового червоного (рТ = 5,5) і підкисляють пробу води 0,1 М розчином хлоридної кислоти до появи червоного забарвлення. Колбу встановлюють на газовий пальник и кип'ятять 3–5 хв. від початку закипання. При цьому спостерігають, щоб протягом усього процесу кип'ятіння колір розчину залишався червоним. Якщо він стане блідим або жовтим, потрібно додати ще декілька краплин 0,1 М розчину HCl . *Присутність HCl потрібна для того, щоб гідрокарбонати кальцію та магнію перевести у добре розчинні хлориди кальцію та магнію (для збереження*

іонів кальцію та магнію), а кип'ятіння – для інтенсивного видалення CO_2 , який утворюється в результаті реакцій:



Після кип'ятіння до розчину додають 1 мл стандартного розчину $BaCl_2$, що містить іони магнію, і кип'ятять ще 10–15 сек. Для більш повного осадження іонів SO_4^{2-} іонами Ba^{2+} . Далі пробу води охолоджують 10–15 хв. і нейтралізують 0,1 М розчином $NaOH$ до появи жовтого забарвлення. Потім до проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину і 10–15 мг індикатора хромогену чорного з $NaCl$. Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б (V_3), витрачений на титрування проби води.

Вміст сульфат-іонів (X) розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 + V_2 - V_3) \cdot C \cdot M(1/2SO_4^{2-}) \cdot 1000}{V_4} \quad \text{мг/л,}$$

де C – молярна концентрація еквівалента трилону Б, моль/л;

V_1 – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} (дослід 1), мл;

V_2 – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів Ba^{2+} і Mg^{2+} (дослід 2), мл;

V_3 – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} та надлишкового Ba^{2+} , що не зв'язався з сульфат-іонами (дослід 3), мл;

$M(1/2SO_4^{2-})$ – молярна маса еквівалента іонів SO_4^{2-} , що дорівнює 48 г/моль;

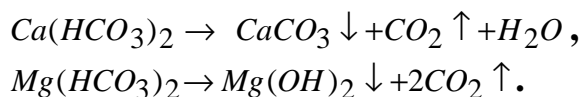
V_4 – об'єм проби води, мл.

4.5 Зм'якшування води

Тверда вода ускладнює прання білизни, фарбування тканин, бо в ній мило втрачає свою мийну здатність. Це пояснюється тим, що розчинні у воді стеарат і пальмітат натрію, які становлять головну складову частину мила, переходять у нерозчинні стеарат і пальмітат кальцію (або магнію). Утворений осад кальцієвого і магнієвого мила міцно осідає на волокнах тканин і забруднює їх, а при фарбуванні утворює плями. Вона непридатна і для паросилового господарства, бо при кип'ятінні води утворюється накип ($CaCO_3$, $Mg(OH)_2$), який погано проводить тепло, внаслідок чого збільшується витрата палива, викликає інтенсивне руйнування стінок котлів, що може призвести до аварії. Використання твердої води для приготування їжі теж не рекомендується, бо в ній погано розварюються м'ясо і овочі, чай і кава набувають неприємного вигляду і смаку. Висока твердість води може викликати різні «кам'яні захворювання»: сечокам'яна, ниркокам'яна, жовчнокам'яна хвороби.

Зм'якшування води – це комплекс заходів з усунення твердості води. Розглянемо найбільш розповсюджені методи зм'якшування води: термічний, реагентний і метод іонного обміну.

Термічний метод ґрунтується на кип'ятінні води, її подальшій дистиляції та конденсації пари. Метод використовується в теплоенергетиці для усунення карбонатної твердості води:

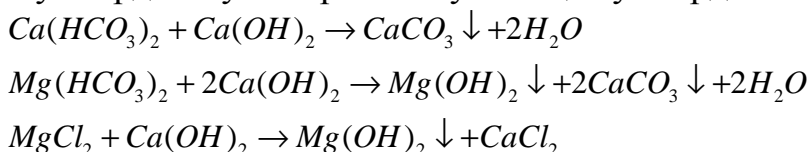


Цим методом можна зм'якшити воду до 0,5–0,7 ммоль/л, але він потребує значних енергетичних витрат.

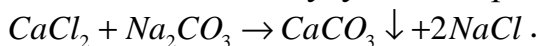
Реагентний метод ґрунтується на додаванні до води реагентів, які переводять добре розчинні солі кальцію і магнію в їх осади. Найбільш поширеним реагентним методом є **вапняно-содовий метод зм'якшування води**.

Реагенти цього методу: гашене вапно $Ca(OH)_2$ та кальцинована сода Na_2CO_3 .

Гашене вапно усуває карбонатну твердість води і переводить некарбонатну магнієву твердість у некарбонатну кальцієву твердість:



Кальцинована сода – усуває некарбонатну (постійну) твердість води:

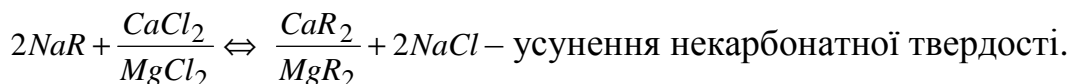
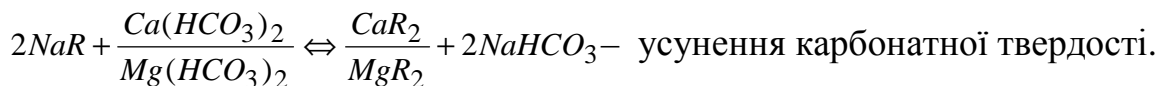


Вапняно-содовим методом твердість води можна знизити до 0,5–1,0 ммоль/л, лужність – до 0,8–1,2 ммоль/л.

Для зм'якшування води можуть використовуватися інші реагенти: фосфат або тетраборат натрію, карбонат калію, гідроксиди натрію або барію тощо, але ці реагенти здорожчують зм'якшування води. Реагентні методи для зм'якшування питної води не використовуються, бо вода після зм'якшування має дуже високу лужність. Вони використовуються тільки на великих станціях водопідготовки, енергетиці і промисловості, як перша ступінь очищення до механічних фільтрів.

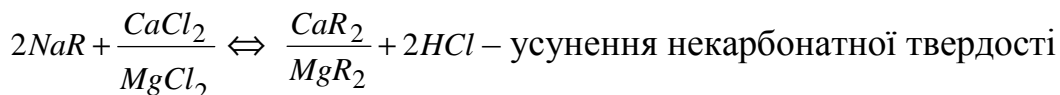
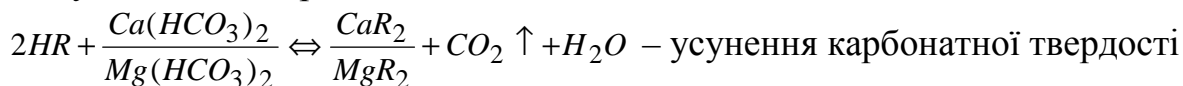
Метод іонного обміну – це сучасний фізико-хімічний метод, який використовують для зм'якшування та демінералізації води. Метод ґрунтується на використанні речовин-іонітів, які здатні стехіометрично обмінювати свої іони на іони, що містяться у воді. Більшість іонітів – тверді, не розчинні у воді, стійкі до дії сильних кислот і лугів, високої температури речовини. Вони складаються з каркасу (матриці) і закріплених на ньому іоногенних (активних функціональних) груп. За знаком заряду рухливих іонів, що обмінюються, іоніти поділяють на катіоніти, аніоніти й амфоліти, за хімічною природою каркасу – на неорганічні, органічні й мінерально-органічні. Для зм'якшування води викори-

стовують H^+ або Na^+ – катіоніти. Зм'якшування води здійснюється фільтруванням води, що містить іони кальцію та магнію, крізь H^+ або Na^+ – катіоніти, які обмінюють свої іони H^+ чи Na^+ на іони Ca^{2+} і Mg^{2+} . Обмін катіонами протікає чітко в еквівалентних співвідношеннях і практично миттєво. Наприклад, при застосуванні Na^+ – катіоніту (позначимо його умовно як NaR , де R – нерозчинна матриця) відбуваються такі реакції:



Після іонного обміну на Na^+ – катіоніти вода має підвищену лужність, внаслідок гідролізу $NaHCO_3$.

При фільтруванні води крізь H^+ – катіоніт (позначимо умовно як HR) відбуваються такі реакції:



При використанні H^+ – катіоніту значно знижується рН фільтрату за рахунок кислот, що утворюються в ході процесу (CO_2, HCl, H_2SO_4). Вуглекислий газ, що виділяється при реакціях зм'якшування, можна видалити дегазацією, а сильні мінеральні кислоти залишаться.

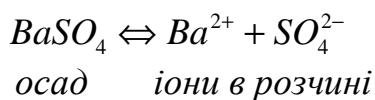
Змішуючи фільтрат після Na^+ – і H^+ – катіонування, можна отримати воду із різною лужністю.

Головні недоліки методу: зміна хімічного складу вихідної води, значна витрата води на технологічні процеси (20–60% від продуктивності обладнання), необхідність видалення органічних речовин, щоб уникнути отруєння катіонітів, обов'язкова періодична регенерація катіонітів. Процес регенерації вимагає використання автоматизованих систем контролю й керування процесом. Окрім того, у процесі іонного обміну у великих кількостях використовуються хімікати (часто дуже агресивні, наприклад, HCl).

ЧАСТИНА 5 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ОСАДЖЕННЯ

5.1 Теорія утворення осадів. Добуток розчинності. Умови утворення і випадіння осадів

У насиченому розчині електроліту, що слабо дисоціює, встановлюється рівновага між осадом (тверда фаза) електроліту та іонами електроліту в розчині, наприклад:



Константа рівноваги цієї реакції має вигляд:

$$K_p = \frac{a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{BaSO_4}}, \quad (5.1)$$

де $a_{Ba^{2+}}, a_{SO_4^{2-}}, a_{BaSO_4}$ – активні концентрації (активності) іонів барію, сульфат-іонів та барій сульфату, відповідно.

Оскільки величини K_p і a_{BaSO_4} – сталі величини, то і їхній добуток $K_p \cdot a_{BaSO_4}$ також буде сталою величиною, він має назву **добутку розчинності** й позначається як $ДР_{BaSO_4}$. Тоді добуток активностей іонів, виходячи з рівняння (5.1), набуває вигляду:

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = ДР_{BaSO_4}. \quad (5.2)$$

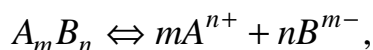
Якщо розчинність електролітів дуже мала, то іонна сила розчину наближається до нуля, а коефіцієнт активності практично не відрізняється від одиниці. У такому випадку добуток активностей іонів можна замінити на добуток їх молярних концентрацій. Тобто для $BaSO_4$, чия іонна сила розчину дорівнює 10^{-5} , можна записати:

$$ДР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}], \quad (5.3)$$

де $[Ba^{2+}], [SO_4^{2-}]$ – молярні концентрації відповідних іонів, моль/л.

Отже, в насичених розчинах малорозчинних електролітів добуток активностей (концентрацій) іонів при певній температурі є величина стала.

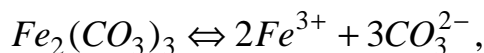
У загальному вигляді для електроліту A_mB_n , який дисоціює за схемою



добуток розчинності матиме вигляд

$$ДР_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n,$$

де m і n – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні дисоціації електроліту. Наприклад, для солі $Fe_2(CO_3)_3$, що дисоціює як



добуток розчинності буде таким:

$$ДР_{Fe_2(CO_3)_3} = [Fe^{3+}]^2 \cdot [CO_3^{2-}]^3.$$

Умови утворення і випадіння осадів

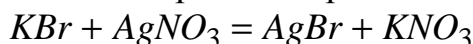
Осад малорозчинного сильного електроліту утворюється тоді, коли після змішування розчинів реагентів добуток молярних концентрацій катіонів і аніонів (ДК) буде більшим, ніж добуток розчинності (ДР), тобто коли $ДК > ДР$.

Наприклад, осад барій сульфату буде випадати тоді, коли: $ДК > ДР_{BaSO_4}$ – розчин пересичений, переважає процес осадження; якщо $ДК = ДР_{BaSO_4}$ – динамічна рівновага (насичений розчин) – осад не випадатиме; за умови $ДК < ДР_{BaSO_4}$ – розчин ненасичений, осад не випадатиме, а буде переважати процес розчинення осаду.

Розглянемо рішення деяких задач.

Задача 1. Чи випаде осад броміду срібла при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчину KBr і 0,01 М розчину $AgNO_3$? $ДР_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$.

Запишемо рівняння реакції:



Для того, щоб визначити, чи буде утворюватися осад $AgBr$, необхідно:

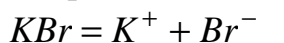
- 1) розрахувати молярні концентрації речовин після змішування розчинів;
- 2) визначити молярні концентрації у розчині тих іонів, які осаджуються;
- 3) знайти добуток молярних концентрацій іонів (ДК), які утворюють осад;
- 4) порівняти добуток молярних концентрацій іонів ДК з добутком розчинності $ДР_{AgBr}$.

Розв'язання

1) розрахуємо молярні концентрації KBr і $AgNO_3$ у розчині після змішування розчинів. Оскільки при змішуванні рівних об'ємів розчинів загальний об'єм розчину зростає вдвічі, то молярні концентрації розчинів зменшаться вдвічі. Тоді після змішування розчинів:

$$C(KBr) = \frac{0,001}{2} = 0,0005 \text{ моль/л}; \quad C(AgNO_3) = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ моль/л};$$

2) з рівнянь дисоціації електролітів



витікає, що $C(Br^-) = C(KBr) = 0,0005 \text{ моль/л}$;

$C(Ag^+) = C(AgNO_3) = 0,005 \text{ моль/л}$;

3) розрахуємо ДК іонів, які утворюють осад

$$ДК = [Ag^+] \cdot [Br^-] = 0,0005 \cdot 0,005 = 2,5 \cdot 10^{-6};$$

4) порівняємо ДК з $ДР_{AgBr}$

$$ДК > ДР_{AgBr}$$

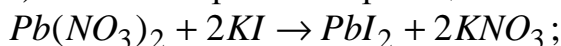
$$2,5 \cdot 10^{-6} > 5,3 \cdot 10^{-13}.$$

Отже, розчин пересичений, тому осад $AgBr$ випаде.

Задача 2. Чи випаде осад PbI_2 при $25^\circ C$ при змішуванні 100 см^3 0,0015 М розчину $Pb(NO_3)_2$ і 200 см^3 0,0012 М розчину KI ? $ДР_{PbI_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Розв'язання

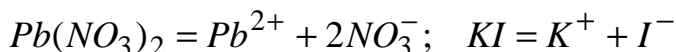
1) запишемо рівняння реакції



2) розрахуємо молярні концентрації кожної солі після змішування:

$$C(Pb(NO_3)_2) = \frac{0,0015 \cdot 100}{300} = 0,0005 \text{ моль/л}; \quad C(KI) = \frac{0,0012 \cdot 200}{300} = 0,0008 \text{ моль/л};$$

3) з рівнянь дисоціації солей:



випливає, що $C(Pb^{2+}) = C(Pb(NO_3)_2) = 0,0005 \text{ моль/л};$

$$C(I^-) = C(KI) = 0,0008 \text{ моль/л};$$

4) розрахуємо ДК іонів, що утворюють осад PbI_2

$$ДК = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot (8 \cdot 10^{-4})^2 = 3,2 \cdot 10^{-10};$$

5) порівняємо ДК з $ДР_{PbI_2}$. Вочевидь, що $ДК < ДР_{PbI_2}$, тобто розчин ненасичений і осад не буде випадати.

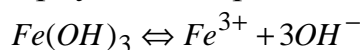
Задача 3. За якої молярної концентрації іона Fe^{3+} буде утворюватися осад $Fe(OH)_3$ з розчину, рН якого дорівнює 6? $ДР_{Fe(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$.

Розв'язання

1) розрахуємо молярну концентрацію гідроксид-іонів у розчині.

Оскільки рН = 6, то $[H^+] = 10^{-6}$, тоді $pOH = 10^{-14} / 10^{-6} = 10^{-8} \text{ моль/л}$.

2) розрахуємо молярну концентрацію Fe^{3+} у розчині:



$$ДР_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3, \text{ звідки}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{ДР_{Fe(OH)_3}}{[OH^-]^3} = \frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{(10^{-8})^3} = 6,3 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}.$$

Таким чином, при рН = 6 утворення осаду $Fe(OH)_3$ починається за молярної концентрації іонів заліза, більшу за $6,3 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$.

5.2 Сутність, класифікація титриметричного методу осадження

Титриметричний метод осадження ґрунтується на реакціях утворення осадів між стандартною і визначаємою речовиною.

Багато реакцій протікають із випадінням осадів, але у титриметричному аналізі далеко не всі ці реакції можуть бути застосовані, а тільки ті, що відповідають певним вимогам.

Вимоги до реакцій осадження:

1. Швидке утворення осаду.
2. Нерозчинність осаду ($ДР < 10^{-8}$).
3. Мінімальне осадження домішок.
4. Існування способу фіксування точки еквівалентності.

Класифікація титриметричних методів осадження

Загалом класифікація титриметричних методів осадження здійснюється за природою титранту, що реагує з речовиною, яку визначають, тобто:

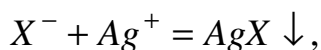
- 1) аргентометрія – титрант розчин $AgNO_3$;
- 2) меркурометрія – титрант розчин $Hg_2(NO_3)_2$;
- 3) тіоціанометрія – титрант розчин $KCNS$ або NH_4CNS ;
- 4) бариметрія – титрант розчин $BaCl_2$;
- 5) сульфатометрія – титрант H_2SO_4 .

Ми розглянемо тільки аргентометричний метод аналізу.

5.3 Аргентометрія

Аргентометрія – це метод осаджувального титрування, у якому в якості реагенту – осадника (титранта) використовують розчин нітрату срібла $AgNO_3$.

Найчастіше аргентометрія використовується для визначення вмісту іонів Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^- . В основі методу лежить реакція осадження:



де $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NCS^-$.

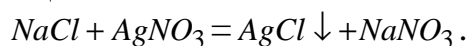
Різновиди аргентометрії. Залежно від способу проведення титрування і природи індикатора, який використовують, розрізняють 4 методи аргентометричного титрування: метод Гей-Люссака, метод Фаянса, метод Фольгарда, метод Мора.

Ми розглянемо тільки метод Мора. Цей метод дозволяє визначати вміст іонів Cl^- і Br^- прямим титруванням розчином $AgNO_3$ у присутності в якості індикатора хромату калію (K_2CrO_4).

Робочими розчинами в аргентометрії є 0,1 М або 0,05 М розчини $AgNO_3$. Оскільки фактори еквівалентності $AgNO_3$, $NaCl$, Cl^- дорівнюють 1, ми не будемо вживати термін «0,1 н. розчин», яким користуються у всіх методиках.

Розчин $AgNO_3$ є нестійким при зберіганні тому, що нітрат срібла під дією світла може розкладатися, а іони срібла Ag^+ виявляти сильні окиснювальні властивості відносно органічних відновників. Отже, якщо робочий розчин $AgNO_3$ неможливо приготувати з фіксаналу, то його готують за приблизною наважкою, а потім стандартизують за первинним стандартним розчином $NaCl$ у присутності індикатора K_2CrO_4 .

Для цього 20–25 мл розчину 0,1 М або 0,05 М розчину $NaCl$ титрують приготованим розчином $AgNO_3$ (приблизно 0,1 М або 0,01 М) у присутності 1 мл 5%-ного розчину K_2CrO_4 як індикатора. При цьому має місце перебіг наступної реакції:



Титрування закінчується в той момент, коли жовто-цитринне забарвлення розчину з осадом змінюється на цеглисто-червоне.

Молярну концентрацію $AgNO_3$ (моль/л) у розчині розраховують за формулою:

$$C(AgNO_3) = \frac{C(NaCl) \cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)},$$

де $C(NaCl)$ – молярна концентрація $NaCl$ у розчині, моль/л;

$V(NaCl)$ – об'єм розчину $NaCl$, взятий для титрування, мл;

$V(AgNO_3)$ – об'єм розчину $AgNO_3$, витрачений на титрування мл.

Відстандартизований розчин $AgNO_3$ обов'язково зберігають у темних склянках, у темному місці.

У методі Мора використовується **осаджувальний індикатор** – хромат калію K_2CrO_4 (зазвичай 5%-ний водний розчин). Його використання ґрунтується на здатності хромат-іонів CrO_4^{2-} в точці кінця титрування утворювати з надлишком іонів срібла Ag^+ осад Ag_2CrO_4 , який має цеглисто-червоне забарвлення. Важливим є те, що утворення цього осаду починається тільки після повного осадження іонів хлору чи бромиду іонами срібла. Це зумовлено більшою розчинністю хромату срібла, ніж хлориду (бромиду) срібла.

Умови перебігу реакцій у методі Мора:

- титрування проводять тільки в *нейтральному або слабо лужному* середовищі (pH = 6,6–10), бо в кислому середовищі (pH < 6,5) осад Ag_2CrO_4 взагалі не утворюється, внаслідок перебігу реакції:



а в сильно лужному середовищі (pH > 10) йде утворення бурого осаду Ag_2O за реакцією:

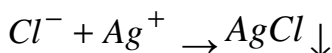


- за наявності іонів амонію визначення галоген-іонів необхідно проводити при pH = 6,7–7,5, бо при pH > 7,5 утворюються комплексні сполуки аміаку зі сріблом $[Ag(NH_3)_2]^+$;
- метод Мора не може застосовуватися в присутності катіонів Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , які з хромат-іоном утворюють осад;
- метод Мора не може застосовуватися в присутності аніонів S^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, які з іонами срібла утворюють осад.

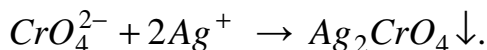
5.3.1 Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора

Хлорид-іони, внаслідок своєї високої розчинності, завжди присутні в природних водах. Вони зумовлюють солоність морських та океанічних вод, а за своїм вмістом у прісних водоймах хлориди посідають третє місце після гідрокарбонат – і сульфат-іонів.

Титриметричне визначення хлоридів методом Мора ґрунтується на утворенні в нейтральному або слабко лужному середовищі (рН 6–10) малорозчинного білого осаду хлориду срібла ($DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$)



Для встановлення кінця титрування використовують хромат калію, який з надлишком іонів срібла утворює цеглисто-червоний осад хромату срібла ($DP_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-13}$):



Метод Мора застосовують для визначення хлоридів у воді з концентрацією понад 2 мг/л. Без додаткового розбавлення можна титрувати проби води з концентрацією хлоридів до 100 мг/л. Визначенню хлоридів заважають сульфід-іони, сульфід та тіосульфат, які можна розкласти пероксидом водню у лужному середовищі. Фосфат-іони заважають при концентрації понад 25 мг/л, іони заліза – при концентрації більше 10 мг/л.

Визначення вмісту хлорид-іонів у воді проводять за ГОСТ 4245-72.

Якісне визначення хлорид-іонів

У колориметричну пробірку наливають 5 мл води і додають три краплини 10%-ного розчину нітрату срібла. Приблизний вміст хлорид-іонів визначають за характером осаду або каламутності у відповідності за вимогами таблиці (5.1).

Таблиця 5.1– Приблизне кількісне визначення хлорид-іонів

Характеристика осаду або каламутності	Вміст Cl – іону, мг/л
Опалесценція або слабка каламутність	1 – 10
Велика каламутність	10 – 50
Утворюються пластівці, осаджуються не одразу	50 – 100
Білий об'ємний осад	більш 100

Кількісне визначення хлорид-іонів

Якщо вода каламутна, її фільтрують крізь беззольний фільтр, промитий гарячою водою. Якщо вода має кольоровість вище 30⁰, пробу знебарвлюють додаванням гідроксиду амонію. Для цього до 200 мл проби додають 6 мл суспензії гідроксиду амонію і збовтують суміш до знебарвлення рідини. Потім пробу фільтрують крізь беззольний фільтр. Перші порції фільтру відкидають.

Залежно від результатів якісного визначення відбирають у конічну колбу 100 мл досліджуваної води (або менший її об'єм – 10–15 мл) і доводять до 100 мл дистильованою водою. Без розведення визначають хлориди в концентрації до 400 мг/л. рН проби води повинно бути в межах 6,5–10.

Якщо рН води невідоме, то необхідно додати 2 краплини фенолфталеїну (рТ = 9). При появі рожевого забарвлення прилити по краплях 0,1 М розчин H_2SO_4 до знебарвлення. У разі відсутності забарвлення необхідно нейтралізувати пробу води 0,1 М розчином NaOH до появи рожевого забарвлення, що зникає при збовтуванні.

Відміряний об'єм води вносять до двох конічних колб і додають по 1 мл розчину індикатора K_2CrO_4 . Одну пробу титрують робочим розчином нітрату срібла до зміни жовто-цитринного забарвлення на цеглисто-червоне, а другу використовують як контрольну пробу. При значному вмісті хлоридів утворюється осад $AgCl$, що заважає визначенню. У цьому випадку до відтитрованої першої проби додають 2–3 краплини титрованого розчину $NaCl$ до зникнення цеглисто-червоного відтінку, потім титрують іншу пробу, користуючись першою як контрольною.

Вміст хлорид-іону (Y) обчислюють за формулою:

$$Y = \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M(Cl^-) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ мг/л}$$

де $C(AgNO_3)$ – молярна концентрація $AgCl$ у робочому розчині, моль/л;

$V(AgNO_3)$ – об'єм робочого розчину $AgCl$, витрачений на титрування, мл;

$M(Cl^-)$ – молярна маса хлорид – іона, що дорівнює 35,45 г/моль;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, взятий для титрування, мл.

Згідно до ДСАНПіН 2.2.4-171-10 вміст хлорид-іонів у питній воді не повинен перевищувати 250 мг/л.

ЧАСТИНА 6 МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

6.1 Сутність методу. Методи окисно-відновного титрування або редоксметрія ґрунтуються на реакціях окиснення – відновлення між стандартною і визначаємою речовиною.

Окисно-відновні реакції – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

Окиснення – це процес віддачі електронів атомом, молекулою або іоном. Атоми, молекули або іони, які віддають електрони, називаються **відновниками** (Red_1), при цьому вони окиснюються в процесі реакції до Ox_1 .

Відновлення – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або іоном. Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони, називаються **окисниками** (Ox_2), при цьому вони відновлюються до Red_2 . Кожну окисно-відновну реакцію можна представити як суму двох полуреакцій – реакції окиснення відновника та реакції відновлення окисника:



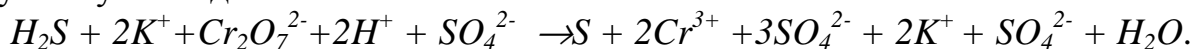
Таким чином, в окисно-відновних реакціях приймають участь дві редокс-пари: $Ox_2 \mid Red_1$ і $Ox_1 \mid Red_2$.

Розглянемо складання окисно-відновних реакцій методом напівреакцій.

Приклад. Методом напівреакцій визначте стехіометричні коефіцієнти в рівнянні окисно-відновної реакції:

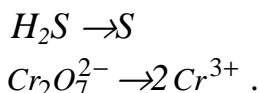


Розв'язання. Метод напівреакцій ґрунтується на складанні іонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумовуванням у загальне рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції протікають не між окремими елементами, а між іонами. Тому наведену вище реакцію слід записати в наступному вигляді:



Речовини H_2S і H_2O записані в молекулярній формі, оскільки є слабкими електролітами.

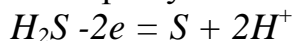
Очевидно, що в розчині (в кислому середовищі H^+) протікають процеси окиснення H_2S до S і відновлення $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} . Запишемо схеми цих реакцій:



У правильно складених реакціях повинно мати місце збереження, як числа атомів, так і числа електричних зарядів у вихідних речовинах і продуктах реакції. Для збереження матеріального балансу схема першого рівняння реакції повинна мати наступний вигляд:



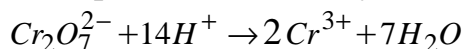
для зрівнювання зарядів треба від лівої частини схеми рівняння відняти два електрони, після чого стрілку можна замінити на знак рівності:



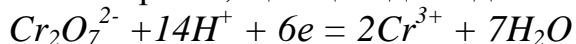
Це перша напівреакція.

Слід пам'ятати, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У кислому середовищі надлишок кисню в іоні зв'язуються іонами H^+ у воду, нестача – поповнюється за рахунок кисню води; у лужному і нейтральному середовищі надлишок кисню в іоні зв'язується водою в OH^- - іони, а недолік – компенсується OH^- – іонами у воду.

Розглянемо схему другої реакції. Оскільки реакція протікає в кислому середовищі, то схема її матеріального балансу має вигляд:

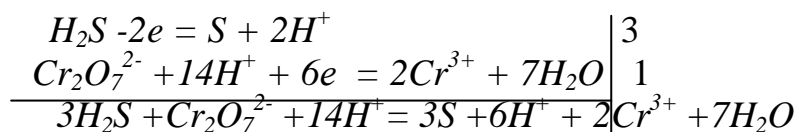


Для зрівнювання зарядів лівої та правої частин треба до лівої частини схеми (заряд +12) додати 6 електронів, щоб це відповідало заряду правої частини (+6):

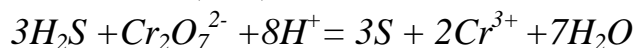


Це друга напівреакція.

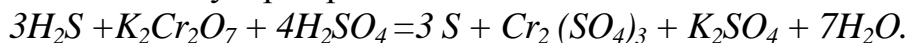
Для складання загального рівняння треба скласти ліві й праві частини обох рівнянь, попередньо зрівнявши кількість відданих і одержаних електронів, виходячи з найменшого кратного, яке дорівнює 6:



Підібравши подібні члени (H^+), маємо:



Тоді, остаточне молекулярне рівняння має вигляд:



Для вищенаведеної реакції $f_{екв}(H_2S) = 1/2$, а $f_{екв}(K_2Cr_2O_7) = 1/6$.

Молярні маси еквівалентів H_2S та $K_2Cr_2O_7$ розраховуються як:

$$M(1/2 H_2S) = 1/2 \cdot M(H_2S); M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 1/6 \cdot M(K_2Cr_2O_7).$$

Вимоги до реакцій в окисно-відновному титруванні:

- реакція повинна перебігати практично до кінця;
- реакція повинна перебігати швидко;
- реакція повинна перебігати стехіометрично, без утворення побічних продуктів;
- повинен існувати спосіб фіксування точки еквівалентності.

Класифікація методів окисно-відновного титрування (редокс-методів)

За характером титранта редокс-методи поділяють на:

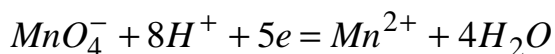
- оксидиметрія – методи визначення відновників за допомогою титранту – окисника;
- редуктометрія – методи визначення окисників за допомогою титранту – відновника.

За природою діючого реагенту, що взаємодіє з визначаємою речовиною, редокс-методи поділяють на:

- перманганатометрія (титрант – перманганат калію);
- йодометрія (титранти – йод або тіосульфат натрію);
- дихроматометрія (титрант – дихромат калію);
- броматометрія (титрант – бромат калію);
- титанометрія (титранти – хлорид або сульфат тривалентного титану);
- нітритометрія (титрант – нітрит натрію) тощо.

6.2 Перманганатометрія

Головною реакцією метода є окиснення відновників перманганатом калію в кислому середовищі:



Перманганат калію – дуже сильний окисник. Найбільшу окисну властивість він має в кислому середовищі. Окисно-відновний потенціал редокс-пари MnO_4^-/Mn^{2+} в кислому середовищі дорівнює $E^0 = +1,51$ В. У нейтральному і лужному середовищі окисні можливості $KMnO_4$ значно слабші (0,54 В і 0,66 В відповідно). Окрім того, є ще одна велика перевага титрування в кислому середовищі безбарвних розчинів відновників перманганатом калію – **не потрібен** індикатор. Це пов'язано з тим, що іони Mn^{2+} – безбарвні, а MnO_4^- – фіолетові.

Наприклад, при титруванні відновників розчином перманганату калію в кислому середовищі фіолетове забарвлення перманганату буде знебарвлюватися доти, доки в системі буде перебувати навіть невелика кількість відновника.

Як тільки реакція буде закінчена та у реакційній системі з'явиться надлишок титранту $KMnO_4$, розчин забарвиться в рожевий колір.

Умови проведення перманганатометричного титрування:

- титрування проводять лише в розчинах сульфатної кислоти, так як нітратна кислота (HNO_3) – сильний окисник і сама може окиснювати відновники, що приведе до зниження витрат $KMnO_4$. Навпаки, хлоридна кислота – сильний відновник, який може взаємодіяти з $KMnO_4$, що приведе до збільшення витрат $KMnO_4$.
- титрування проводять при температурі 70–80° С тому, що за кімнатної температури реакція між перманганатом калію і оксалатною кислотою перебігає дуже повільно.

Робочі розчини методу. В перманганометрії в якості стандартних розчинів використовують 0,01н. розчин $KMnO_4$ ($f_{екв} = 1/5$) – окисник і 0,01н. розчин оксалатної кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($f_{екв} = 1/2$) – відновник.

Приготування 0,01н. розчину $KMnO_4$ ($f_{екв} = 1/5$)

Кристалічний $KMnO_4$ завжди містить деяку кількість різних домішок, головною з яких є MnO_2 . Окрім того, концентрація розчину $KMnO_4$, внаслідок високої окислювальної властивості перманганату калію, за часом змінюється. Отже приготувати 0,01 н. розчин $KMnO_4$ ($f_{екв} = 1/5$) за точною наважкою неможливо. Тому його готують швидко, за приблизною наважкою, трохи більшою за необхідну. Для приготування 1 л 0,01н. розчину $KMnO_4$ ($f_{екв} = 1/5$) необхідна наважка 0,3161 г. Практично ж зважують ~ 0,32–0,33 г і розчиняють в 1 л дистильованої води.

Приготований розчин витримують у темному місті 7–10 діб для того, щоб відбулися всі окисно-відновні реакції з домішками, що містяться у воді. Потім розчин фільтрують крізь скляний фільтр і стандартизують за первинним 0,01 н. розчином оксалатної кислоти, який був приготовлений з фіксаналу або за точною наважкою.

Приготування 0,01н. розчину $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($f_{екв} = 1/2$)

Якщо 0,01н. розчин оксалатної кислоти неможливо приготувати з фіксаналу, то його готують за точною наважкою після очищення оксалатної кислоти перекристалізацією. Приготовлений розчин зберігають в темному місці, бо інакше оксалатна кислота поступово розкладається і довго зберігатися не може. Для підвищення терміну зберігання розчину до нього додають 300 мл розбавленої H_2SO_4 (1:5) на 1 л розчину.

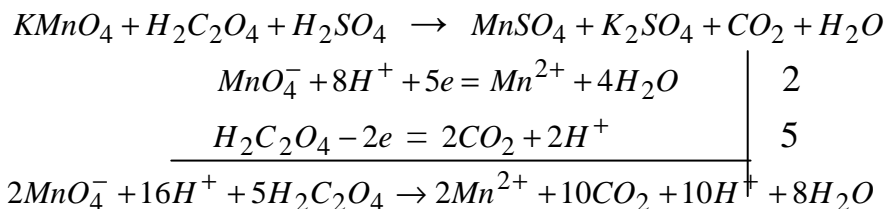
Стандартизація приготованого розчину $KMnO_4$

Визначення точної концентрації (стандартизацію) приготовленого приблизно 0,01н. розчину $KMnO_4$ ($f_{екв} = 1/5$) за 0,01 н. розчином оксалатної кислоти проводять наступним чином.

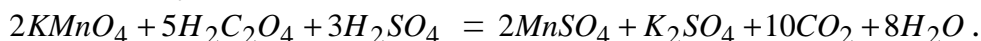
Заповнюють бюретку до верхнього меніску робочим розчином $KMnO_4$, перед тим двічі ополіскуючи її розчином $KMnO_4$. До конічної колби відбира-

ють піпеткою 20–25 мл 0,01 н. розчину оксалатної кислоти, додають до нього 10–15 мл 2 н. розчину H_2SO_4 ($f_{екв} = 1/2$ і нагрівають до 80–90°C, ні в якому разі не доводячи до кипіння, бо оксалатна кислота розкладається при кип'ятінні.

Отриманий гарячий розчин оксалатної кислоти титрують $\sim 0,01$ н. розчином $KMnO_4$ ($f_{екв} = 1/5$), додаючи його повільно по краплях доти, доки розчин у колбі не забарвиться у стійкий блідо-рожевий колір, що не зникає протягом 1–2 хвилин. При цьому має місце перебіг такої реакції:



Після підбору подібних членів і підстановки коефіцієнтів остаточна реакція набуває вигляду:



Молярну концентрацію еквівалента ($1/5 KMnO_4$) у розчині розраховують за формулою:

$$C(1/5KMnO_4) = \frac{C(1/2H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)},$$

де $C(1/5KMnO_4)$ – молярна концентрація еквівалента $KMnO_4$ у розчині, моль/л;

$C(1/2H_2C_2O_4)$ – молярна концентрація еквівалента $H_2C_2O_4$ у розчині, моль/л;

$V(KMnO_4)$ – об'єм розчину $KMnO_4$, що пішов на титрування, мл;

$V(H_2C_2O_4)$ – об'єм розчину оксалатної кислоти, взятий для титрування, мл.

Перманганатометрія використовується для визначення перманганатної окисності води.

6.2.1 Визначення перманганатної окисності води (метод Кубеля)

Загальні відомості про окисність води

Окисність води (ОВ) – це величина, яка характеризує загальний вміст у воді органічних речовин – відновників, які здатні взаємодіяти з сильними окисниками, наприклад, дихроматом або перманганатом калію. Окрім органічних речовин дихромат і перманганат калію можуть окиснювати й неорганічні відновники води (наприклад, іони Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , SO_3^{2-} , H_2S). При значному вмісті цих іонів їх вплив на окисність води слід враховувати.

Окисність води вимірюється числом міліграмів атомарного кисню або окисника (в перерахунку на атомарний кисень), що витрачається на окиснення органічних речовин в 1 л води. Одиниця вимірювання окисності – мг О/л.

Окисність води – хімічний показник ступеня забруднення води органічними речовинами. Чим вище окисність води, тим вона брудніша. Наприклад, окисність артезіанських вод є меншою 2 мг О/л, гірських рік та озер складає від 2 до 8 мг О/л, багнищ – до 400 мг О/л.

Залежно від природи окисника й повноти окиснення органічних речовин, окисність поділяють на **дихроматну** і **перманганатну**.

Найбільш повна окисність досягається дихроматом калію (90–95%), тому дихроматну окисність ще називають «**хімічним споживанням кисню**» (**ХПК**). Загалом, як правило, ХСК визначають для забруднених стічних вод, а перманганатну окисність – для малозабруднених природних вод.

Перманганатна окисність води характеризує загальний вміст у воді органічних відновників, що легко окислюються.

Визначення перманганатної окисності здійснюють методом Кубеля, в основі якого лежить реакція окиснення органічних речовин, присутніх у пробі води, 0,01 н. розчином перманганату калію в сульфатнокислому середовищі при кип'ятінні, згідно з ГОСТ 23268.12-78.

Діапазон визначаємих методом Кубеля значень перманганатної окисності – від 0,5 мг О/л до 10 мг О/л. Якщо окисність більше 10 мг О/л, пробу води перед аналізом слід розбавляти. Максимально припустимий ступінь розведення проб – десятикратний, тобто метод не рекомендують використовувати для аналізу вод, окисність яких більше 100 мг О/л. Визначенню окисності заважають іони Fe^{2+} , NO_2^- і S^{2-} . Їх визначають окремо, перераховують на кисень, який йде на їхнє окислення (мг О/л), і віднімають від перманганатної окисності. Доведено, що

1 мг H_2S відповідає 0,47 мг спожитого кисню

1 мг NO_2^- – 0,35 мг

1 мг Fe^{2+} – 0,14 мг.

Методика визначення перманганатної окисності води

1. Щоб уникнути помилок, пов'язаних з випадковим забрудненням скляних колб домішками, здатними до окиснення, перед визначенням окисності води в колбу наливають 100–150 мл концентрованого розчину перманганату калію, підкисленого сульфатною кислотою, закривають колбу лійкою і кип'ятять протягом 3–5 хвилин. Якщо на стінках колби з'являться коричневі плями MnO_2 , то вміст колби зливають, а колбу спочатку обробляють концентрованою хлоридною кислотою, а потім дистильованою водою і знов кип'ятять з тим же концентрованим розчином перманганату калію. Цю операцію повторюють 2–3 рази, після чого ополіскують колбу дистильованою водою.

2. У заздалегідь підготовлену конічну колбу місткістю 250 мл піпеткою вміщують 100 мл досліджуваної води, додають 5 мл сульфатної кислоти (1:2) і доливають з бюретки точно 20 мл 0,01 н. розчину $KMnO_4$. При цьому розчин повинен набутися інтенсивного рожевого забарвлення.

3. Колбу закривають годинниковим склом (для запобігання випаровування води) і кип'ятять 10 хвилин від початку закипання. Щоб не було бурхливого кипіння, в колбу слід вмістити скляні капіляри. Час кип'ятіння потрібно витримувати точно. Під час кип'ятіння спостерігають за забарвленням розчину:

- якщо забарвлення розчину в процесі кип'ятіння помітно послабшає, слід додати декілька мілілітрів робочого розчину перманганату калію до появи стійкого інтенсивно рожевого забарвлення, що не зникає при кип'ятінні.
- якщо в процесі кип'ятіння розчин буріє, то це свідчить про нестачу сульфатної кислоти. В цьому разі необхідно до розчину додати 5 мл сульфатної кислоти (1:2).
- якщо вище перелічені заходи не допомогли, пробу води необхідно розбавити.

4. Після кип'ятіння до гарячого розчину додають 20 мл 0,01 н. розчину оксалатної кислоти. Об'єм розчину $H_2C_2O_4$ повинен чітко дорівнювати об'єму доданого об'єму робочого розчину $KMnO_4$). Розчин збовтують і одразу титрують робочим розчином $KMnO_4$ до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1–2 хвилин. Дослід вважається досконалим, якщо на титрування надлишку оксалатної кислоти йде не більше 7 и не менше 2 мл розчину перманганату калію.

5. Паралельно проводять **порівняльний (холостий) дослід**.

Для цього беруть 100 мл дистильованої води й обробляють її аналогічно як воду, що досліджують. Витрата перманганату калію на титрування дистильованої води не повинна перевищувати 0,3 мл.

Розрахунок перманганатної окисності води (X) ведуть за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C(1/5KMnO_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_3} \quad \text{мг О/л,}$$

де V_1 – об'єм робочого розчину $KMnO_4$, витрачений на титрування досліджуваної проби води, мл;

V_2 – об'єм робочого розчину $KMnO_4$, витрачений на титрування холості проби води, мл;

V_3 – об'єм проби досліджуваної води, мл;

8 – молярна маса еквіваленту кисню; г/моль.

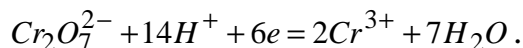
Приклад розрахунку. При визначенні перманганатної окисності води на титрування 100 мл проби води пішло 5,2 мл 0,01 н. розчину перманганату калію. Витрата того ж розчину на титрування 100 мл дистильованої води складала $V_0 = 0,3$ мл. Розрахуємо перманганатну окисність води:

$$X = \frac{(5,2 - 0,3) \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{100} = 3,9 \text{ мг О/л.}$$

Обчислення виконують з точністю $\pm 0,1$ мг. Перманганатна окисність питної води, згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10, не повинна бути більшою за 5 мг О/л.

6.3 Дихроматометрія

В основі дихроматометрії лежить полуреакція окиснення відновників дихроматом калію:



Стандартний окисно-відновний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ $E^0 = 1,33$ В. Як видно з величини потенціалу, дихромат калію – сильний, але більш слабкий окисник, ніж перманганат калію ($E^0 = 1,54$ В). Проте дихромат калію має цілий ряд переваг над перманганатом калію:

- стандартний розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можна готувати за точною наважкою після очищення реагенту шляхом перекристалізації з подальшим висушуванням при 200°C ;
- приготовлений розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ стійкий при зберіганні та кип'ятінні на відміну від розчину KMnO_4 , концентрація якого змінюється при зберіганні;
- титрування можна здійснювати не тільки в присутності сульфатної кислоти, але й у присутності хлоридної та фосфатної кислот.

Разом з тим, реагент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ має і недолік: в результаті відновлення іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} утворені іони Cr^{3+} забарвлюють розчин у зелений колір, що заважає фіксуванню точки еквівалентності. Отже потрібен індикатор.

Робочими розчинами дихроматометрії є:

- 0,25 н. розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{екв}} = 1/6$), що є тотожним 0,25 М ($1,6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) розчину;
- 0,25 н. розчин солі Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($f_{\text{екв}} = 1$), що є тотожним 0,25 М ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) розчину.

Далі ми будемо використовувати термін «нормальна концентрація» тому, що в методиках визначення ХПК використовується саме вона.

Обидва розчини готують за точною наважкою.

У якості індикаторів в дихроматометрії використовують окисно-відновні індикатори (редокс-індикатори) – це речовини, які здатні оборотно окиснюватися або відновлюватися, при чому окиснена і відновна форми індикатора мають різне забарвлення. Забарвлення цих індикаторів змінюється при досягненні певного значення потенціалу системи. Зміна забарвлення деяких редокс-індикаторів залежить від рН розчину, тому, вибираючи індикатор, необхідно враховувати природу середовища, в якому проводиться титрування та для якого відомі реальні потенціали. Широке використання в дихроматометрії в якості редокс-індикаторів мають дифеніламін, фероїн, N-фенілантранілова кислота тощо.

6.3.1 Визначення дихроматної окисності (ХСК) води

Дихроматометрію використовують для визначення **хімічного споживання кисню (ХСК) або дихроматної окисності води** [12,15]. Під ХСК розуміють кількість кисню або дихромату калію (в перерахунку на кисень) у мг О/л, що необхідні для повного окиснення усіх органічних домішок в 1 л води. При цьому вуглець окиснюється до CO_2 , водень – до H_2O , фосфор – до P_2O_5 , азот –

до NH_4^+ . Слід пам'ятати, що разом з органічними відновниками дихромат калію окиснює також неорганічні відновники. Тому їх вміст слід визначити спеціальними методами і відняти від значення ХСК.

Вода вважається придатною для господарсько-питних цілей, якщо $ХСК < 15,0$ мг О/л, однак для живлення парових котлів вона повинна мати $ХСК < 5,1$ мг О/л.

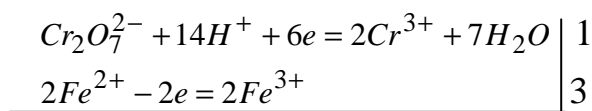
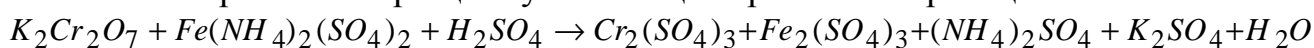
Визначення ХСК проводять двома методами: це арбітражний і прискорений методи.

Визначення ХСК арбітражним методом [12]

Метод ґрунтується на тому, що дихромат калію окиснює при кип'ятінні в 50%-ному сульфатнокислому середовищі більшість органічних речовин, присутніх у воді (90–95 нижче 50 мг О/л використовують для окислення 0,05 н. розчин дихромату калію, а в інших випадках застосовують 0,25 н. розчин).

Дуже забруднені води розводять перед визначенням таким чином, щоб витрати 0,25 н. розчину дихромату калію складали не більше 50% від доданої його кількості. Проби перед розведенням перемішують.

Методика визначення. Пробу в 20 мл (або менший її об'єм, доведений дистильованою водою до 20 мл), вміщують в колбу на 250 мл із шліфом для кип'ятіння. Додають 10 мл робочого розчину дихромату калію, 0,4–0,5 г сульфату срібла (каталізатор окислення), 1 г сульфату ртуті для зв'язування іонів хлору, декілька скляних кульок для запобігання викиду рідини. Суміш перемішують і до неї **обережно** невеликими порціями доливають 30 мл концентрованої сульфатної кислоти, далі приєднують зворотний холодильник і кип'ятять 2 години. Після охолодження від'єднують холодильник, додають до колби 100 мл дистильованої води. Суміш знову охолоджують і додають 3–4 краплі розчину дифеніламіну (суміш набуває синьо-фіолетове забарвлення). Надлишок дихромату калію титрують відповідним розчином солі Мора до появи мишасто-зеленого забарвлення. При цьому має місце перебіг такої реакції:



Після підстановки коефіцієнтів реакція має вигляд:



Таким же чином проводять паралельно порівняльний (**холостий**) дослід, замість проби використовуючи дистильовану воду, з якою виконують усі операції, що і з досліджуваною водою.

Розрахунок ХСК (у мг О/л) ведуть за рівнянням

$$ХСК = \frac{(a - b) \cdot C \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

де a – об'єм розчину солі Мора, витрачений на **холостий** дослід, мл;

b – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, мл;

C – молярна концентрація солі Мора ($f_{екв} = 1$), моль/л; %). Після кип'ятіння надлишок дихромату калію відтитровують розчином солі Мора.

Використання двох концентрацій (0,25 н. і 0,05 н.) дихромату калію ($f_{екв} = 1/6$) дозволяє визначити окисність з точністю до 2 або 10 мг при споживанні від десятків до сотень мг О/л. При припущеній окислюваності досліджуваної води

V – об'єм проби води, мл;

8 – молярна маса еквіваленту кисню, г/моль.

Якщо концентрацію сульфатної кислоти підвищити, використовуючи не 30, а 40 мл, то кип'ятіння можна проводити протягом 10 хв. (прискорений метод Лейте). Цей метод застосовується при окисності в межах від 100 до 700 мг О/л.

Прискорений дихроматний метод визначення ХСК

Особливість цього методу полягає у використанні надлишку концентрованої сульфатної кислоти. При цьому нагрівання розчину не потрібне, оскільки необхідна температура реакційної суміші досягається за рахунок тепла, що виділяється при змішуванні води з концентрованою сульфатною кислотою.

Цей метод зазвичай використовують для повсякденного аналізу стану води у водоймищах або для контролю роботи очисних споруд. Результати визначення ХСК прискореним методом, як правило, завжди є меншими за ХСК, що визначають арбітражним методом. Тому рекомендується періодично проводити визначення ХСК обома методами для знаходження перерахункового коефіцієнта.

Методика визначення [17]

Якщо ХСК води, яку аналізують, – у межах 500–4000 мг О/л, то для аналізу беруть 1 мл проби; 50–500 мг О/л – 5 мл проби; понад 4000 мг О/л – проби розбавляють. Якщо ХСК води менше за 50 мг О/л, то цей метод не застосовується.

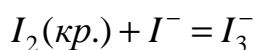
До проби води послідовно додають 2,5 мл 0,25 н. розчину $K_2Cr_2O_7$ ($f_{екв} = 1/6$), 0,2 г $HgSO_4$, **дуже обережно** при перемішуванні – концентровану сульфатну кислоту (7,5 мл на 1 мл проби, тобто 15 мл на 5 мл проби). При цьому температура розчину піднімається вище $100^\circ C$. Через 2 хв. розчин охолоджують до кімнатної температури, додають 100 мл дистильованої води і титрують надлишок дихромату калію 0,25 М розчином солі Мора, як зазначено в арбітражному методі. Розрахунок проводять аналогічно попередньому методу.

6.4 Йодометрія

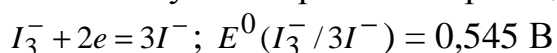
Йодометрія ґрунтується на визначенні кількості йоду, витраченого на окиснення відновників або виділеного при взаємодії окисника з йодидом калію. Основною реакцією є оборотна полуреакція:



Недоліком йоду є його мала розчинність у воді. Розчинність йоду зростає у присутності йодиду калію внаслідок утворення комплексу трийодиду калію:



При титруванні цього комплексу має перебіг така реакція:



Оскільки значення E^0 цієї системи є проміжним між значеннями потенціалів сильних відновників і сильних окисників, то ця система може використовуватися для прямого титрування відновників, потенціал яких менше за 0,545 В, або окисників, що мають потенціал вищий за 0,545 В.

Пряме титрування відновників (наприклад, іонів CN^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$) розчином йоду (точніше, розчином йоду в йодистому калії) має назву **йодиметрії**.

Для визначення окисників прямим титруванням теоретично слід застосовувати розчин йодиду калію, що на практиці неможливо тому, що якщо пряма реакція відновлення I_2 до $2I^-$ йде швидко, то зворотна реакція окислювання $2I^-$ до I_2 протікає вкрай повільно. Тому для визначення вмісту окисників використовують замісне титрування. Для цього до визначаємого окисника додають надлишкову кількість йодиду калію для повного виділення йоду. А далі вільний йод, який утворюється в еквівалентній кількості визначаємого окисника, у результаті реакції, відтитровують стандартним розчином тіосульфату натрію. Цей варіант титрування має назву **йодометрії**.

Загалом поділ на йодиметрію і йодометрію не є цілком суворим, і часто обидва методи об'єднують під загальною назвою йодометрія.

Ми розглянемо використання йодометрії для визначення вмісту розчиненого кисню у воді і біохімічного споживання кисню (**БСК**).

Робочими розчинами в йодометрії є:

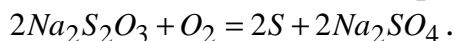
- 0,01 н. або 0,05 н. розчини $K_2Cr_2O_7$ ($f_{екв} = 1/6$), що є тотожним 0,01 М або 0,05 М розчинам ($1/6 K_2Cr_2O_7$).
- 0,01 н. або 0,05 н розчини $Na_2S_2O_3$ ($f_{екв} = 1$), що є тотожним 0,01 М або 0,05 М розчинам $Na_2S_2O_3$
- розчин KI (10% - ний).

Розчини $K_2Cr_2O_7$ і KI готують з фіксаналу або за точною наважкою. Вони стійкі при зберіганні.

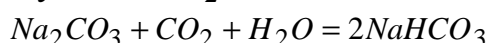
Розчин тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$ не стійкий при зберіганні тому, що реагує з вугільною кислотою, яка міститься у воді:



а також достатньо легко окиснюється киснем повітря:

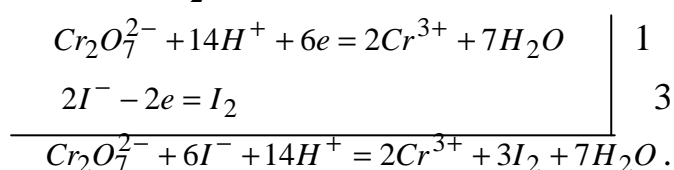
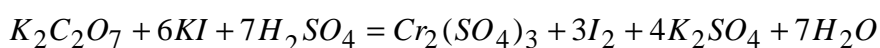


Для попередження цих небажаних реакцій бідистильовану воду, з якої готують розчин, обов'язково кип'ятять для видалення CO_2 , і до 1 л води додають 0,1 г карбонату натрію для зв'язування CO_2 :

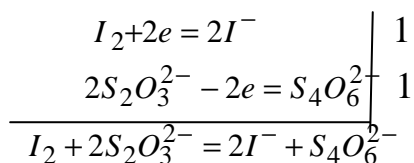


Приготовлений розчин зберігають у темній склянці, захищеній від проникнення CO_2 з повітря, за допомогою хлоркальцієвої трубки, заповненої натронним вапном (суміш $NaOH$ і $Ca(OH)_2$).

Перед роботою розчин $Na_2S_2O_3$ обов'язково стандартизують за первинним стандартним розчином $K_2Cr_2O_7$. Пряме титрування розчину $K_2Cr_2O_7$ розчином $Na_2S_2O_3$ неможливе внаслідок дуже низької швидкості реакції та її нестехіометричності. Тому точну концентрацію $Na_2S_2O_3$ знаходять не прямим, а замісним титруванням. Для цього до суміші розчинів йодиду калію і сульфатної кислоти (KI і H_2SO_4 беруть з надлишком) додають точно відміряний об'єм розчину окисника $K_2Cr_2O_7$ і ставлять отриманий розчин на 5 хв. у темне місце для більш повного виділення йоду. При цьому має місце перебіг наступної реакції:



Вільний йод, який утворився в еквівалентній кількості до вмісту $K_2Cr_2O_7$, відтитровують приготованим розчином $Na_2S_2O_3$:



Отже, це замісне титрування, яке ґрунтується на співвідношенні:

$$n(Na_2S_2O_3) = n(1/2 I_2) = n(1/6 K_2Cr_2O_7),$$

тоді, вочевидь, концентрацію розчину $Na_2S_2O_3$ можна розрахувати за формулою:

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}, \text{ моль/л.}$$

Індикатори в йодометрії

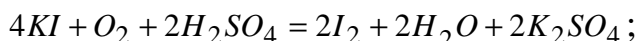
Найчастіше в йодометрії у якості індикатора використовують специфічний індикатор – крохмаль (0,5–1%-ний розчин), який утворює з йодом комплексно-адсорбційну сполуку синього кольору. Зникнення синього забарвлення при титруванні йоду тіосульфатом натрію є ознакою кінця титрування. Крохмаль додають наприкінці титрування, коли забарвлення розчину йоду стає блідо-жовтим. Якщо вводити крохмаль раніше, то він зв'яже багато йоду в міцну комплексно – адсорбційну сполуку, з якої йод при титруванні важко вивільняється і результат титрування буде неточним.

Умови проведення йодометричних визначень

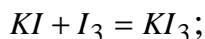
Оскільки окисно-відновний потенціал пари $I_2/2I^-$ невеликий, то це зумовлює зворотність йодометричних реакцій. Для запобігання зворотності реакції слід дотримуватися ряду умов:

1) титрування йоду необхідно проводити обов'язково на холоді тому, що йодлетка речовина, і до того ж крохмаль за високої температури втрачає свою чутливість до йоду;

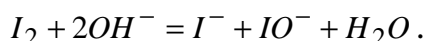
2) оскільки швидкість реакції між KI і $K_2Cr_2O_7$ невелика, тому їх розчин необхідно витримувати у темному місті не менше 5 хв. для більш повного виділення йоду. Витримування у темноті необхідне також для попередження реакції між KI і киснем, яка йде при освітленні й приводить до додаткового утворення I_2 :



3) визначення вмісту I_2 необхідно проводити при наявності надлишку KI . У цьому випадку йод, що утворився, краще утримується водним розчином, внаслідок утворення комплексної сполуки – трийодиду калію:



4) титрування в йодометрії ведуть обов'язково в кислому середовищі тому, що в лужному середовищі має перебіг наступна реакція:



Йодометрія використовується для визначення розчиненого у воді кисню та біологічного споживання кисню (БСК).

6.4.1 Визначення розчиненого у воді кисню методом Вінклера

Кисень є одним з найважливіших розчинених газів, постійно присутніх у поверхневих водах. Вміст кисню значною мірою визначає хіміко-біологічний стан природних вод, впливає на величину окисно-відновного потенціалу, а отже зумовлює напрямок і швидкість процесів хімічного та біохімічного окиснювання органічних і неорганічних сполук.

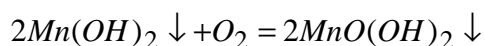
Головними джерелами надходження кисню в поверхневі води є процеси абсорбції його з атмосфери й продукування рослинами у процесі фотосинтезу.

Споживання кисню у воді пов'язане з хімічними та біохімічними процесами окиснювання органічних і деяких неорганічних речовин (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , H_2S , CH_4 тощо), що містяться у воді, а також з диханням водних організмів. Швидкість споживання кисню збільшується з підвищенням температури, кількості бактерій та інших водних організмів і речовин, що піддаються хімічному й біохімічному окиснюванню. Залежно від ступеня забрудненості поверхневих вод, вміст розчиненого кисню може коливатися від 0 до 14 мг/л. Добові коливання в основному залежать від співвідношення інтенсивності процесів його продукування й споживання, і можуть досягати 2–3 мг/л розчиненого кисню. Вміст кисню у воді впливає на життєдіяльність фауни і флори водойм. Наприклад, мінімальний вміст розчиненого кисню, що забезпечує нормаль-

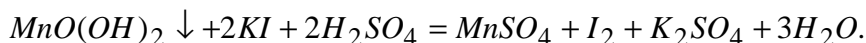
ний розвиток риб, становить близько 5 мг/л. Зниження його до 2 мг/л викликає масову загибель риб. ГДК розчиненого кисню для водних об'єктів рибогосподарського призначення становить у зимовий період 4 мг/л, у літній – 6 мг/л.

Таким чином, вміст розчиненого кисню є важливим параметром оцінки якості санітарного стану водойм. Зниження його вмісту вказує на різку зміну біохімічних процесів у водоймі, на появу речовин–забруднювачів, що інтенсивно окиснюються киснем.

Класичним методом визначення вмісту розчиненого кисню є йодометричний **метод Вінклера**. Визначення цього параметру проводять одразу після відбору проби води. Йодометричне визначення розчиненого кисню ґрунтується на його взаємодії з гідроксидом мангану у лужному середовищі:



При підкисленні розчину сульфатною або хлоридною кислотами ($pH < 1$), в присутності надлишку йодистого калію, $MnO(OH)_2$ відновлюється до двовалентного мангану (Mn^{2+}), окислюючи при цьому йодистий калій до вільного йоду, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню:



Йод, який виділився, титрують розчином тіосульфату калію у присутності індикатора – крохмалю (рівняння (6.1)):

Вміст кисню у воді можна визначити за кількістю витраченого на титрування тіосульфату натрію. Згідно із законом еквівалентів, кількість еквівалентів $Na_2S_2O_3$, що пішла на титрування вільного йоду, дорівнює кількості еквівалентів $Mn(OH)_2$ і відповідно кількості еквівалентів кисню. Визначенню заважають зависі (адсорбують йод), органічні речовини, нітроти, двох – і – трьохвалентне залізо та інші окисники та відновники. Зазначені вище перешкоди при аналізі поверхневих вод зазвичай невеликі й додаткові операції потрібні в порівняно рідких випадках [15].

Для визначення кисню використовують реактиви:

- розчини хлориду або сульфату мангану (II). Розчиняють 400 г $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ або 480 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, або 425 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ у дистильованій воді і доводять об'єм розчину до позначки. Фільтрують крізь паперовий фільтр або зливають через сифон після повного відстоювання осаду;
- лужний розчин йодиду калію. Готують два розчини: а) 150 г KI розчиняють в 100 мл дистильованої води. При підкисленні розчину він не повинен виділяти вільний йод; б) 500 г $NaOH$ або 700 г KOH розчиняють в 800 мл прокип'яченої

дистильованої води. Обидва розчини змішують та доводять об'єм до 1 л дистильованою водою;

- розчин сульфатної кислоти (1:4);
- 0,02 М розчин тіосульфату натрію;
- 0,5% – ний розчин крохмалю.

Методика визначення [15]

Для визначення кисню використовують спеціальні кисневі склянки.

1. Перед безпосереднім визначенням необхідно **відкалібрувати** кисневу склянку. Для цього зважити на технічних терезах з точністю до 0,01 г порожню кисневу склянку з пробкою. Потім заповнити склянку по вінця дистильованою водою, закрити пробкою таким чином, щоб не залишилося пухирців повітря, і знову зважити. Різниця між масою склянки з водою і без води дає масу дистильованої води та її об'єм.

2. У відкалібровану склянку певної місткості за допомогою лійки з гумовою трубкою, яка занурена до дна, обережно налити по вінця досліджувану воду, запобігаючи утворенню на внутрішній поверхні склянки пухирців повітря. Окремими піпетками (з подовженими носиками) додати послідовно 1 мл розчину хлориду або сульфату мангану (II) та 1 мл розчину лужного розчину йодиду калію. Це процедура фіксації розчиненого кисню. Потім швидко закрити склянку пробкою таким чином, щоб не утворилися пухирці повітря. При цьому частина води (2 мл) буде витиснена із склянки пробкою. На дні склянки утворюється білий осад $Mn(OH)_2$. Вміст склянки старанно перемішати і поставити склянку для відстоювання утвореного осаду не менш ніж на 10 хвилин. За цей час під дією кисню води білий осад буріє, в результаті утворення осаду $MnO(OH)_2$.

3. Далі пробу води підкислюють, додаючи піпеткою 5 мл розчину сульфатної кислоти (1:4). Піпетку спочатку занурюють майже до поверхні осаду і (в міру витікання розчину) повільно її піднімають таким чином, щоб осад не скаламутився. Частина прозорого розчину, яка виливається зі склянки, на результат визначення не впливає. Склянку закривають пробкою і перемішують розчин. Дають постояти розчину в темному місці ще 5–7 хвилин. Бурий осад $MnO(OH)_2$ розчиняється, а розчин внаслідок утвореного вільного йоду набуває бурштино-жовтого кольору.

4. Розчин з кисневої склянки переливають у чисту конічну колбу місткістю 200–250 мл і негайно титрують 0,02 М розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого забарвлення. Далі додають 1 мл 0,5% -ного розчину крохмалю (розчин набуває синього забарвлення) і продовжують титрувати до знебарвлення.

Вміст розчиненого кисню ($X(O_2)$, мг/л) обчислюють за формулою:

$$X(O_2) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot 8 \cdot 1000}{V(H_2O) - 2} \quad \text{мг/л},$$

де $C(Na_2S_2O_3)$ – молярна концентрація тіосульфату натрію ($f_{екв} = 1$), моль/л;

$V(Na_2S_2O_3)$ – об'єм розчину $Na_2S_2O_3$, витрачений на титрування, мл;

8 – молярна маса еквіваленту кисню, г/моль;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, мл;

2 – об'єм води, який вилився при фіксації розчиненого кисню, мл.

За отриманими результатами можна розрахувати ступінь насичення води киснем [15].

Ступінь насичення води киснем (Y) – це відносний вміст кисню у воді (виражений у відсотках) від його рівноважного вмісту при певній температурі, атмосферному тиску 760 мм. рт. ст. і загальній мінералізації води до 1000 мг/л. Обчислюється Y за формулою:

$$Y = \frac{X_1(O_2) \cdot 100 \cdot P_1}{X_0(O_2) \cdot P_2},$$

де $X_1(O_2)$ – поточна концентрація кисню у воді за певної температури, мг/л;

$X_0(O_2)$ – рівноважна концентрація кисню у воді (мг/л) за тієї ж температури і атмосферному тиску (P_1) 760 мм рт. ст. або 1013 гПа – знаходять за табличними даними [12, 15];

P_2 – поточний атмосферний тиск (мм рт. ст. або гПа).

6.4.2 Визначення біохімічного споживання кисню (БСК)

Природні води завжди містять якусь кількість органічних речовин. Вони поступово руйнуються аеробними бактеріями (такими, що існують тільки при наявності кисню), зазнаючи біохімічного окислення з утворенням CO_2 , H_2O , NH_3 . При цьому споживається розчинений у воді кисень. Чим більше органічних речовин у воді, тим більше витрачається кисню на їх біохімічне окислення і тим менше його залишається для інших важливих процесів життєдіяльності водних організмів. Таким чином, зменшення вмісту розчиненого кисню в результаті біохімічного окислення є мірою наявності у воді органічних речовин.

Показник, який є мірою вмісту у воді органічних речовин, називається біохімічним споживанням кисню.

Біохімічне споживання кисню (БСК) – це кількість кисню в міліграмах, що потрібна для окислення органічних речовин, які містяться в 1 л води, в аеробних умовах, без доступу повітря і світла, при 20^0C , за певний проміжок часу в результаті перебігу у воді біохімічних процесів окислення. Одиниця вимірювання БСК – мг O_2 /л.

Розрізняють $БСК_5$, $БСК_7$, $БСК_{повн.}$ тощо. Наприклад, $БСК_5$ – це кількість кисню (мг O_2 /л), що витрачається на біохімічні процеси при 20^0C протягом 5 діб. $БСК_{повн.}$ – це кількість кисню (мг O_2 /л), що витрачається на біохімічні про-

цеси до початку реакції нітрифікації. Період часу (5, 7, 10, 15, 20 діб), що витрачається на біохімічне окислення органічних речовин, називають **періодом інкубації**.

Загалом, досить умовно вважається, що для не дуже забруднених вод BCK_5 складає близько 70% $BCK_{повн.}$, а практично повне окиснення $BCK_{повн.}$ досягається протягом 20 діб.

Для джерел централізованого господарсько-питного водопостачання (ДСТУ 17.1.3.03-77) $BCK_{повн.}$ не повинне перевищувати 3 мг O_2 /л, для водойм культурно-побутового використання – 6 мг O_2 /л.

Нітрифікація – це процес окислення азотовміщуючих органічних речовин під дією нітрифікуючих бактерій (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*). При цьому має місце процес послідовного перетворення:



Визначення BCK ґрунтується на вимірюванні вмісту розчиненого кисню у пробі води одразу після відбору проби (C_1), а також після відповідної інкубації (C_2). За отриманими даними розраховують BCK (мг O_2 /л) як різницю ($C_1 - C_2$).

Проби для визначення BCK не консервують, а аналізують одразу після відбору.

Умови визначення BCK :

- без розбавлення визначають BCK у пробі води з передбаченим споживанням кисню до 6 мг/л; при вмісті кисню більшим за 6 мг/л слід проводити розбавлення проб води заздалегідь приготованою водою [12, 15];
- рН води повинно бути в межах 6,5–8,5. Якщо це не так, то пробу води нейтралізують додаванням або хлоридної кислоти, або лугу;
- температура води повинна бути $20 \pm 1^\circ C$;
- вміст кисню у первісній або розбавленій пробі води повинен залишатися протягом інкубації таким, щоб забезпечити нормальні умови для протікання аеробних біохімічних процесів. Цим умовам відповідає зниження вмісту кисню за час інкубаційного періоду на 2 мг/л або більше, однак залишкова концентрація кисню після 5 діб інкубації (BCK_5) повинна становити не менше 3 мг/л. Для дотримання цієї умови воду перед аналізом насичують киснем повітря приблизно до 8–9 мг/л при $20^\circ C$.

Методика визначення BCK без розбавлення [12]

Для визначення BCK води з передбаченим споживанням кисню до 6 мг/л пробу відбирають у бутель місткістю 2 л. Температура води має бути $20 \pm 1^\circ C$.

З бутля за допомогою сифону воду наливають в 5 каліброваних кисневих склянок з притертими пробками місткістю 200–250 мл, попередньо двічі ополіснутих водою, яку досліджують. Скляну трубку сифону занурюють на дно склянки і після витискання води (у потрібному об'ємі) наповнюють склянку водою доверху і негайно закривають скляною пробкою, щоб не залишилось

пухирців повітря. Далі цю ж воду наливають в затворні ковпачки від склянок, перевертають догори дном, вставляють їх у склянки, витискуючи з останніх воду, щоб пухирці повітря не потрапили у ковпачки.

В одній із склянок з водою, яку досліджують, одразу визначають вміст розчиненого кисню. Усі інші склянки вміщують в нормальному положенні у термостат і зберігають при 20°C протягом певного часу (2, 5, 7, 10 діб).

Через 2, 5, 7, 10 діб від початку інкубації з термостату виймають по одній склянці і визначають в них кисень, а в ковпачках реактивом Грисса – нітритний азот [12,15]. Якщо в пробі почався процес нітрифікації, то реактивом Грисса в ковпачку будуть знайдені нітрити. При вмісті нітритів, що перевищує 0,1 мг/л, подальше визначення *БСК* не виконують.

Розрахунок *БСК* (мг O_2 /л) здійснюють за формулою:

$$БСК = X_1(\text{O}_2) - X_n(\text{O}_2),$$

де $X_1(\text{O}_2)$ – вміст розчиненого кисню у воді в день відбору проби, мг/л;

$X_n(\text{O}_2)$ – вміст розчиненого кисню у воді після певної доби інкубації, мг/л.

Залежно від величини *БСК* (мг O_2 /л), води поділяють на 6 класів чистоти: дуже чиста (0,5–1,0); чиста (1,1–1,9); помірно забруднена (2,0–2,9); забруднена (3,0–3,0); брудна (4,0–10); дуже брудна (більше 10) [10].

Вимоги нормативних документів до показників якості води

Гігієнічні вимоги, що визначають придатність води для питних цілей, включають:

- безпеку в епідемічному відношенні;
- нешкідливість хімічного складу;
- сприятливі органолептичні властивості;
- радіаційну безпеку.

I. Мікробіологічні і паразитологічні показники безпеки питної води

Показники	Одиниці виміру	ДСАНПіН 2.2.4-171-10 не більше	Директива 98/83/ЕС	Рекоменд. ВООЗ
Число бактерій в 1 см ³ води	КУО/см ³	100		
Число бактерій групи кишкових паличок (колі-формних мікроорганізмів) в 1 дм ³ (індекс БГКП)	КУО/дм ³	3	0	0
Число термостабільних кишкових паличок фекальних коліформ – індекс ФК) в 100 см ³ води	КУО/см ³	відсутн.	-	
Число патогенних мікроорганізмів в 1 дм ³ води	КУО/дм ³	відсутн.	-	
Число коліфагів у 1 дм ³ води	БУО/дм ³	відсутн.	-	відсутн.
Число патогенних кишкових найпростіших у 25 дм ³ води	Клітини, цисти)/25 дм ³	відсутн.	-	відсутн.
Число кишкових гельмінтів у 25 дм ³ води	(Клітини, яйця, личинки /25дм ³	відсутн.	-	відсутн.

Примітка: тут і далі **прочерк** означає, що параметр не нормується.

II. Токсикологічні показники нешкідливості хімічного складу питної води

Показники	Одиниці виміру	ДСАНПіН 2.2.4-171-10 не більше	Директиви 98/83/ЕС не більше	Реком. ВООЗ не більше
Алюміній	мг/дм ³	0,2 (0,5)	0,2	0,2
Барій	мг/дм ³	0,1	-	0,7
Берилій	мг/дм ³	-	-	-
Бор	мг/дм ³		1,0	0,5
Молібден	мг/дм ³	0,07	-	0,07
Миш'як	мг/дм ³	0,01	0,01	0,01
Селен	мг/дм ³	0,01	0,01	0,01
Свинець	мг/дм ³	0,01	0,01	0,01
Стронцій		-	-	-
Нікель	мг/дм ³	0,02	0,02	0,02

Показники	Одиниці виміру	ДСАНПіН 2.2.4-171-10 не більше	Директиви 98/83/ЕС не більше	Реком. ВООЗ не більше
Алюміній	мг/дм ³	0,2 (0,5)	0,2	0,2
Барій	мг/дм ³	0,1	-	0,7
Берилій	мг/дм ³	-	-	-
Бор	мг/дм ³		1,0	0,5
Молібден	мг/дм ³	0,07	-	0,07
Миш'як	мг/дм ³	0,01	0,01	0,01
Селен	мг/дм ³	0,01	0,01	0,01
Свинець	мг/дм ³	0,01	0,01	0,01
Амоній	мг/дм ³	0,5 (2,6*)		
Нітрати	мг/дм ³	50	50	50
Нітроти	мг/дм ³	0,5	0,5	3,0
Ртуть		0,0005	0,001	0,01
Фтор для кліматичних районів: I і II III IV	мг/дм ³	1,5 1,2 0,7	1,5	1,5
Хром (Cr ⁶⁺) (Cr ³⁺)	мг/дм ³ мг/дм ³	-	0,05	0,05 (заг.)
Тригалогенметани (ТГМ, сума)	мг/дм ³	0,1	0,1	
Хлороформ	мг/дм ³	0,06		0,2
диброхлорметан	мг/дм ³	0,01		
тетрахлорвуглець	мг/дм ³	0,002		
Пестициди	мг/дм ³	0,0001		
Поліакриламід залишковий	мг/дм ³	-	-	-
Окисність (KMnO ₄)	мг О/дм ³	5,0	5,0	
Загальний органічний вуглець	мг/дм ³	3,0		

Примітки: * вода за ДСанПіН 2.2.4-171-10 не повинна містити інші токсичні компоненти (ртуть, талій, кадмій, нітроти, ціаніди, хром (+6), 1,1-дихлоретилен, 1,2-дихлоретан, бензпірен) в концентраціях, що визначаються стандартними методами досліджень.

III. Органолептичні і фізико-хімічні показники якості питної води

Показники	Одиниці виміру	ДСАНПіН 2.2.4-171-10 не більше	Директива 98/83/ЕС	Рекомен. ВООЗ не більше
Запах	бал	2	Прийнятн.	відсут.
Каламутність	НОК (нефелометрична одиниця каламутності) (1НОК=0,58 мг/дм ³)	0,5(1,5)	Прийнятн.	5 (нім)
Кольоровість	град	20 (35)	Прийнятн.	15
Смак і присмак	бал	2	Прийнятн.	Відсут.
Водневий показник, рН, в діапазоні	одиниці рН	6,5-8,5	6,5-9,5	6,5-8,5
Мінералізація загальна (сухий залишок)	мг/дм ³	1000 (1500)	-	-
Твердість загальна	мг-екв/дм ³	7 (10)	-	10
Сульфати	мг/дм ³	250 (500)	250	
Хлориди	мг/дм ³	250 (350)	250	250
Мідь	мг/дм ³	1,0	2,0	2,0(1,0)
Марганець	мг/дм ³	0,05(0,5)	0,05	0,1
Загальне залізо	мг/дм ³	0,2(1,0)	0,2	0,3
Цинк	мг/дм ³	1,0.	-	3,0
Хлорфеноли	мг/дм ³	0,0003	-	-
Поліфосфати залишкові (PO ₄ ³⁻)	мг/дм ³	3,5	-	-

Примітки: * величини, зазначені в дужках, допускаються з урахуванням конкретної ситуації, за узгодженням з органами санітарно-епідеміологічної служби;

** за ДСанПіН 2.2.4-171-10 вода не повинна містити інші компоненти, здатні змінювати її органолептичні властивості: -цинк, поверхнево-активні речовини, нафтопродукти, феноли в концентраціях, що визначаються стандартними методами досліджень.

IV. Показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води

Показники	Одиниці виміру	ДСАНПіН 2.2.4-171-10	Директиви 98/83/ЕС	Реком. ВООЗ
Мінералізація загальна	мг/дм ³	200-500	-	-
Твердість загальна	ммоль-екв/дм ³	1,5 – 7	-	-
Лужність загальна	ммоль-екв/дм ³	0,5-6,5	-	-
Кальцій	мг/дм ³	25-75		
Магній	мг/дм ³	10-50	-	-
Калій	мг/дм ³	2-20		
Натрій	мг/дм ³	2-20		
Фториди	мг/дм ³	0,7-1,2	-	-

V. Показники радіаційної безпеки питної води

Показники	Одиниці виміру	ДСАНПіН 2.2.4-171-10	Директиви 98/83/ЕС	Реком. ВООЗ
Загальна об'ємна активність альфа-випромінювачів	Бк/дм ³	0,1	-	-
Загальна об'ємна активність бета-випромінювачів	Бк/дм ³	1,0	-	-

VI. Вміст залишкового хлору та озону у воді

Показники	ДСАНПіН 2.2.4-171-10	Директиви 98/83/ЕС	Реком. ВООЗ
Хлор вільний після РЧВ	0,3 – 0,5*	-	0,6 -1,0
Хлор зв'язаний після РЧВ	0,8-1,2**	-	
Озон залишк. після камери змішування, мг/дм ³	0,1-0,3****	-	-

Примітка: РВЧ – резервуар чистої води

* тривалість контакту хлору з водою не менше 30 хв.;

** тривалість контакту хлору з водою не менше 60 хв.;

*** тривалості контакту не менше 12 хв.;

**** тривалості контакту не менше 4 хв.

Список джерел

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ./В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В двух книгах. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высш. школа, 2001.
5. Гвоздяк П.І. Біологічні аномалії води або чотири запитання для обміркування./П.І. Гвоздяк // Вісник НАН України. 2005.– № 4.– С. 45-51.
6. Руководство по контролю качества питьевой воды. Изд. 2-е, т.1 (рекомендации) – Женева, Всемирная организация здравоохранения, 1995. –257 с.
7. Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС от 3 ноября 1998г. по качеству воды, предназначенной для потребления человеком, изданная 5 декабря 1998 г. в Official Journal of the European Communities. – 1998. – 54 с.
8. ГОСТ 2874–82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. 7 с.
9. Державні санітарні правила і норми ДСанПіН 2.2.4-171-10 “ Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», затверджені Мінохорони здоров'я 12.05. 2010 р., уведені в дію 16.07. 2010 р.–25 с.
10. Беликов С.Е. Водоподготовка. Справочник профессионалов. /С.Е. Беликов. –М.: Аква-Терм, 2007. – 241 с.
11. ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85) "Качество вод. Термины и определения".
12. Кульский Л.А., Гороновский И.Т. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. В двух частях./ Л.А. Кульский , И.Т. Гороновский.– 1980.
13. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка./ Б.Н. Фрог, А.П. Левченко.– М.: Изд. МГУ, 1996. – 680 с.
14. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1979. Том 1, полутом 2. С. 553–561.
15. Методы определения вредных веществ в воде водоемов (Под ред. А.П. Шицковой). М.: Медицина, 1981.– 376 с.
16. Кульский Л.А., Шевченко Т.М., Петрова М.В. Химия и микробиология воды. Практикум. / Л.А. Кульский, Т.М. Шевченко, М.В Петрова. – К.: Вища шк. 1987.– 175 с.
17. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. /Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна.– К.: Либідь, 1996. – 304 с.

Зміст

Передмова.....	3
ЧАСТИНА І АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ЯК НАУКА. ГОЛОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ....	4
1.1 Мета, завдання, предмет вивчення аналітичної хімії, вимоги до знань.....	4
1.2 Класифікація методів аналізу.....	4
1.3 Природні води. Загальні відомості про природу і властивості.....	5
1.3.1 Нормативні документи якості питних вод.....	8
1.3.2 Класифікація і загальна характеристика природних вод.....	9
ЧАСТИНА 2 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ.....	13
2.1 Сутність титриметричного метода аналізу. Головні визначення.....	13
2.1.1 Хімічний посуд в титриметричному аналізі.....	13
2.1.2 Вимоги до реакцій між титрантом і речовиною, що визначають.....	15
2.1.3 Способи титрування.....	15
2.1.4 Класифікація методів титриметричного	15
2.2 Приготування та стандартизація робочих розчинів	15
2.3 Розрахунки в титриметричному аналізі.....	16
2.3.1 Способи вираження концентрацій в титриметричному аналізі.....	16
2.3.2 Розрахунки концентрації та маси визначаємої речовини за результатами титрування.....	19
2.4 Методи встановлення кінцевої точки титрування.....	20
ЧАСТИНА 3 МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ.....	21
3.1 Сутність методу нейтралізації.....	21
3.2 Приготування та стандартизація робочих розчинів.....	21
3.3 Індикатори в методі нейтралізації.....	23
3.4 Практичне використання методу нейтралізації в аналізі води.....	27
3.4.1 Визначення кислотності води	27
3.4.2 Визначення лужності води.....	29
3.4.3 Визначення форм карбонатної кислоти.	30
3.4.4 Визначення карбонатної твердості води.....	35
3.5 Вуглекислотна рівновага.....	37
3.6 Стабілізація води	38
ЧАСТИНА 4 КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ. ТРИЛОНОМЕТРІЯ.....	40
4.1 Сутність методу.....	39
4.2 Приготування і стандартизація робочого розчину трилону Б.....	39
4.3 Індикатори в комплексометрії.....	40
4.4 Практичне використання трилонометрії в аналізі води.....	41
4.4.1 Визначення загальної твердості води.....	41
4.4.2 Визначення кальцієвої твердості води.....	43
4.4.3 Визначення магнієвої твердості води.....	44

4.4.4 Визначення вмісту сульфат-іонів.....	45
4.5 Зм'якшування води.....	47
ЧАСТИНА 5 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ОСАДЖЕННЯ.....	51
5.1 Теорія утворення осадів. Добуток розчинності. Умови утворення і випадіння осадів.....	51
5.2 Сутність, класифікація титриметричного метода осадження.....	54
5.3 Аргентометрія	54
5.3.1 Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора.....	54
ЧАСТИНА 6 МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ.....	56
6.1 Сутність методу.....	56
6.2 Перманганатометрія.....	58
6.2.1 Визначення перманганатної окисності води (метод Кубеля).....	60
6.3 Дихроматометрія.....	62
6.3.1 Визначення дихроматної окисності (ХСК) води.....	63
6.4. Йодометрія.....	65
6.4.1. Визначення розчиненого у воді кисню методом Вінклера.....	68
6.4.2. Визначення біохімічного споживання кисню (БСК).....	71
Додаток 1.....	74
Список джерел.....	78

Навчальне видання

МУРАЄВА ОЛЬГА ОЛЕКСІЇВНА

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
З ДИСЦИПЛІНИ**

«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ»

*(для студентів 2-3 курсу денної і заочної форм навчання
напрямку підготовки 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси))*

Відповідальний за випуск *О. О. Мураєва*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. О. Мураєва*

План 2015, поз.48Л

Підп. до друку 19.11.2015
Друк на різнографі
Зам. №

Формат 60×84/16
Ум. друк. арк. 4,8
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Революції, 12, Харків, 61002
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 4705 від 28.03.2014 р.